

THÈSE

présentée

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques PAGETTI

Contribution à l'étude de l'influence de l'oxygène
dissous dans les solutions sur le comportement
électrochimique de quelques métaux et alliages

Soutenue le **16 DEC. 1970**

devant la Commission d'Examen

MM. J. BENARD

Président

J. TALBOT

M. CHEMLA

J. MONTUELLE

} Examineurs

THÈSE

présentée

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS**

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques PAGETTI

Contribution à l'étude de l'influence de l'oxygène
dissous dans les solutions sur le comportement
électrochimique de quelques métaux et alliages

Soutenue le

devant la Commission d'Examen

MM. J. BENARD

Président

J. TALBOT

M. CHEMLA

J. MONTUELLE

} Examineurs

RECEVU A LA BIBLIOTHEQUE
LE 10 JANVIER 1904

THÈSE

DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

LE GRADÉ DE DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES
pour obtenir

Jacques PAGETTI

Contribution à l'étude de l'influence de l'oxygène
dissous dans les solutions sur le comportement
électrochimique de quelques métaux et alliages

présentée devant la Commission d'Examen

Soutenue le



Président

M. J. BÉNAUD
M. J. JABOT

Examinateurs

M. CHEMLA
J. MONTRELLÉ

Monsieur le Professeur BENARD, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du Jury de Thèse.

Nous le prions de bien vouloir trouver ici l'expression de notre respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur TALBOT, Directeur-Adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, a assuré la direction de ce travail.

Nous tenons à lui exprimer notre très profonde reconnaissance pour ses précieux conseils, son aide efficace et l'attention qu'il n'a cessé d'apporter à notre recherche.

Nous remercions très vivement Monsieur le Professeur CHEMLA et Monsieur MONTUELLE, Directeur de Recherches au C.N.R.S., qui ont bien voulu accepter de participer à notre Jury de Thèse.

Nous tenons à remercier Madame PEREZ Y JORBA qui a bien voulu nous faire bénéficier de son expérience dans le domaine de l'analyse par la diffraction des Rayons X.

Enfin, il nous est agréable de remercier toutes les personnes du laboratoire qui ont eu la gentillesse de participer à notre travail.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.	7
I . <u>POTENTIEL DE CORROSION-COURBES INTENSITE-POTENTIEL.</u>	7
II . <u>METHODE DE LA DROITE DE TAFEL.</u>	11
III . <u>METHODE DE LA RESISTANCE DE POLARISATION.</u>	12
IV . <u>CONDITIONS EXPERIMENTALES.</u>	18
CHAPITRE II	
INFLUENCE DE L'OXYGENE DISSOUS EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE SUR L'APTITUDE A LA PASSIVATION D'UN ACIER INOXYDABLE AU MOLYBDENE.	21
I . <u>CONDITIONS OPERATOIRES.</u>	22
II . <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX.</u>	23
1) Solutions désaérées.	23
2) Solutions naturellement aérées.	25
3) Solutions saturées en oxygène.	27
4) Etude comparée de l'aptitude à la passivation de l'acier au molybdène et de celle d'un acier inoxyidable du type 18-10.	29
III . <u>INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.</u>	30
1) Solutions désaérées.	30
2) Solutions contenant de l'oxygène.	32
IV . <u>JUSTIFICATION DU ROLE JOUE PAR L'OXYGENE DISSOUS.</u>	34
1) Addition d'un oxydant.	34
2) Etude de la stabilité de la passivation.	35
a) Passivité instable.	36
b) Passivité stable.	36
c) Passivité métastable.	37
<u>CONCLUSIONS SUR LE CHAPITRE II.</u>	37

CHAPITRE III

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU NIOBIUM DANS LES SOLUTIONS ACIDES ET ALCALINES.	39
I . <u>POLISSAGE ELECTROLYTIQUE DU NIOBIUM.</u>	40
1) Conditions opératoires.	40
2) Mise au point du polissage.	41
II . <u>ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU NIOBIUM EN MILIEU ACIDE.</u>	42
1) Conditions expérimentales.	42
2) Comportement électrochimique du niobium dans le milieu acide désaéré.	43
3) Influence de l'oxygène.	46
4) Discussion des résultats.	47
a) Dans les solutions désaérées.	47
b) Dans les solutions contenant de l'oxygène et de l'eau oxygénée.	48
III . <u>ETUDE DU COMPORTEMENT DU NIOBIUM EN MILIEU ALCALIN.</u>	49
1) Conditions expérimentales.	50
2) Comportement du niobium en milieu désaéré :	51
a) Résultats expérimentaux.	51
b) Interprétation des résultats.	52
3) Influence de l'oxygène.	53
a) Courbes intensité-potentiel.	53
b) Interprétation des résultats.	56
4) Etude micrographique.	57
a) Réactivité du milieu désaéré.	57
b) Influence de l'oxygène.	58
c) Attaque du niobium à un potentiel imposé.	58
5) Analyse des produits de corrosion.	60
a) Diagrammes des produits obtenus dans le milieu alcalin.	61
b) Interprétation des diagrammes.	62
c) Calcul du nombre de molécules d'eau.	63
<u>CONCLUSIONS SUR LE CHAPITRE III.</u>	65

CHAPITRE IV.

CORROSION DU FER DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES SATUREES EN OXYGENE.	67
I . <u>CONDITIONS OPERATOIRES.</u>	68
II . <u>DETERMINATION EXPERIMENTALE DES PENTES β_a ET β_c ET DE LA CONSTANCE K_p.</u>	69
III . <u>INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE.</u>	70
IV . <u>INFLUENCE DE LA PURETE DU METAL ET DE LA TENEUR EN IONS CHLORE SUR LA CORROSION DU FER.</u>	73
1) Influence de la pureté du fer.	73
2) Influence des ions chlore sur la vitesse d'attaque du fer.	75
V . <u>INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.</u>	76
VI . <u>JUSTIFICATION DU MECANISME ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION DU FER DANS LE MILIEU CONSIDERE.</u>	80
1) Mesure locale des potentiels de surface.	80
2) Observations micrographiques.	82
<u>CONCLUSIONS SUR LE CHAPITRE IV.</u>	83
CONCLUSION.	85

INTRODUCTION

A l'exception des métaux nobles tels que l'or ou le platine, les métaux usuels se trouvent dans l'écorce terrestre sous forme de minerais qui sont constitués, dans la plupart des cas, par des oxydes, des sulfures, des sulfates, des chlorures ou des carbonates.

Les métaux, élaborés à partir des minerais, possèdent donc une énergie libre plus élevée que celle des composés stables naturels. Lorsqu'ils se trouvent en présence d'oxygène, de vapeur d'eau ou de réactifs chimiques, les métaux ou les alliages ont tendance à retourner spontanément à leur état originel.

C'est ce phénomène qu'on appelle la corrosion.

Il n'est donc pas surprenant de constater que le fer, porté à température élevée en présence d'air, se recouvre d'une couche d'oxydes ou que du fer exposé à une atmosphère humide acquière un manteau de rouille.

Etant donné que nous vivons dans une atmosphère contenant de l'oxygène et de la vapeur d'eau, la question qu'on devrait se poser n'est pas : "Pourquoi les métaux se corrodent-ils ? mais : "Pourquoi les métaux dans certaines circonstances en présence d'oxygène ne se corrodent-ils pas ?"

Pour répondre en partie à cette dernière question, il nous paraît souhaitable de rappeler comment se manifeste l'influence de l'oxygène sur le comportement des métaux et des alliages, et plus particulièrement de l'oxygène dissous dans les solutions aqueuses.

A la suite des découvertes de FARADAY qui sont à l'origine de l'électrochimie, DE LA RIVE a introduit le concept de la nature électrochimique de la corrosion des métaux.

Toutefois, ce n'est que depuis une cinquantaine d'années que les principes fondamentaux de la corrosion ont été énoncés.

C'est ainsi qu'EVANS montre clairement le caractère

électrochimique du mécanisme de l'attaque des métaux par voie humide et souligne l'importance du rôle joué par l'oxygène dissous. Il étudie le phénomène d'aération différentielle, connu sous le nom d'effet EVANS et il met en évidence la formation d'un film d'oxyde ou d'hydroxyde parfois protecteur sur les métaux plongés dans les solutions contenant de l'oxygène.

Par ailleurs, CHAUDRON qui montre l'action dépolarisante de l'oxygène, précise le rôle double joué par cet élément, celui d'un accélérateur de la corrosion et celui d'un inhibiteur de la corrosion.

L'attaque des métaux et des alliages dans un électrolyte contenant de l'oxygène dissous est due essentiellement à la grande affinité que possède cet élément pour les électrons. Quand on plonge un métal dans un milieu aqueux certains sites ayant une énergie élevée deviennent spontanément des centres actifs susceptibles de s'oxyder. L'oxydation du métal se traduit par le passage en solution d'atomes provenant des centres actifs et par la libération d'électrons qui demeurent sur la surface métallique. Au fur et à mesure que l'attaque se poursuit, des atomes métalliques s'ionisent et les électrons libérés s'accumulent à la surface du métal qui se charge négativement. Quand l'énergie nécessaire pour introduire un électron libre supplémentaire à la surface chargée négativement devient supérieure à celle fournie par l'ionisation d'un atome, le processus d'oxydation cesse.

Si les électrons qui se sont accumulés à la surface ne sont pas éliminés, la dissolution du métal s'arrête.

Etant donné que la surface des métaux est généralement hétérogène, quelques sites préférentiels, d'énergie moindre, deviennent spontanément des centres cathodiques où une réaction de réduction peut s'effectuer aisément. Quand la solution contient une ou plusieurs espèces capables de se réduire, les électrons libres sont alors éliminés. Dans ces conditions, les électrons issus des centres actifs émigrent vers les sites cathodiques où ils sont captés par les espèces réductibles.

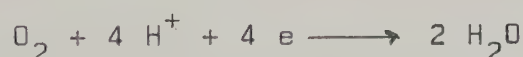
L'oxygène, qui est accepteur d'électrons, se réduit dans

les solutions aqueuses. Il élimine ainsi les électrons fournis par l'ionisation des atomes métalliques et favorise la corrosion du métal.

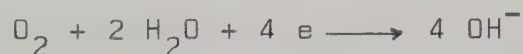
La dépolarisation cathodique par ionisation de l'oxygène obéit essentiellement à deux facteurs : la vitesse du transport de cet élément de l'interface air-électrolyte aux microcathodes, d'une part, et sa vitesse de réduction au cours de l'attaque du métal, d'autre part.

L'apport d'oxygène au voisinage des microcathodes est un processus complexe qui tient compte de la vitesse du passage en solution du gaz, de sa vitesse de propagation dans l'électrolyte et de sa vitesse de diffusion à l'interface métal-solution. Quelles que soient les conditions d'utilisation, la vitesse de corrosion du métal est toujours contrôlée par le phénomène le plus lent. Ce dernier peut être la diffusion à l'interface métal-électrolyte, lorsque les microcathodes sont recouvertes par un film, la propagation de l'oxygène dans la solution quand le liquide est au repos, ou le passage en solution du gaz quand la surface de l'électrolyte est faible par rapport à celle du métal.

La réduction de l'oxygène, qui a lieu suivant la réaction globale :



en solution acide, et suivant la réaction globale :



en milieu neutre ou alcalin, s'effectue selon un processus complexe qui fait intervenir plusieurs étapes intermédiaires.

Divers mécanismes ont été proposés pour interpréter la réduction de l'oxygène, mais aucun n'a pu être vérifié avec certitude. On pense que la réduction de l'oxygène en solution acide pourrait se faire vraisemblablement selon un processus qui fait intervenir l'adsorption de l'oxygène à la surface du métal, son

ionisation, la formation d'eau oxygénée, qui se décompose finalement en libérant de l'eau et de l'oxygène.

Dans les solutions neutres ou alcalines, le mécanisme de la réduction de l'oxygène qui débute de la même façon aboutit finalement à la formation d'ions OH^- .

L'étape la plus lente qui contrôle la vitesse de la réduction de l'oxygène n'est pas connue. Les auteurs pensent que c'est l'une des étapes où un électron est capturé qui décide de la vitesse de la réaction.

Dans notre travail, nous n'avons pas étudié les mécanismes de la réduction de l'oxygène ni les facteurs qui peuvent modifier les différentes étapes intermédiaires, et c'est pourquoi nous envisageons toujours les réactions globales.

La formation d'un film d'oxyde, généralement cubique, est toujours à l'origine du rôle inhibiteur de corrosion joué par l'oxygène dissous.

On sait par exemple que dans les eaux dures contenant du bicarbonate de calcium, la présence d'oxygène conduit à la formation sur les échantillons de fer de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ protecteur.

Certains inhibiteurs du fer, comme le phosphate de sodium ou le benzoate de sodium, ne sont efficaces qu'en présence d'oxygène dissous. L'action inhibitrice de l'oxygène dans les solutions contenant du benzoate est due à la formation d'une couche d'oxyde cubique $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ qui colmate les défauts du film organique. Dans les solutions contenant du phosphate, le film discontinu de $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, qui est alors colmaté par les précipités de phosphate ferreux, est encore à l'origine de l'inhibition de la corrosion, du fer en présence d'oxygène.

Quand on plonge un échantillon de fer dans une solution alcaline, le métal se dissout aux centres actifs et il se forme un film de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ qui, en présence d'oxygène, s'oxyde en $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4 , ou en une solution solide des deux oxydes. Initialement le film présente des défauts qui jouent le rôle de microanodes. Les ions Fe^{2+} qui passent en solution réagissent avec le milieu pour former un oxyde hydraté γFeOOH ou $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

qui, lorsqu'il atteint une certaine épaisseur, colmate les pores du film constitué par l'oxyde $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4 .

Cependant, si l'influence de l'oxygène dissous dans les électrolytes est bien connue, les études qui ont été faites présentent un caractère général et ne s'appliquent pas le plus souvent aux cas précis de la corrosion de tel métal ou de tel alliage soumis à l'action d'un électrolyte.

Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence de l'oxygène dissous dans le cas de la corrosion de certains métaux et alliages dont le comportement est très différent, et d'essayer de mettre en évidence le rôle de l'oxygène dans les phénomènes de corrosion qui interviennent alors. C'est dans cet esprit que nous avons choisi d'étudier la corrosion d'un métal courant, le fer, d'un métal réfractaire, le niobium, et d'un alliage inoxydable classique du type 18% Cr , 12% de Ni contenant du molybdène.

Le choix de ces différents métaux et alliages correspond au fait que le fer ne se passive pas spontanément dans les solutions salines que nous avons choisies comme milieu réactionnel, que le niobium est attaqué en milieu basique alors qu'il ne l'est pratiquement pas en milieu acide, et que l'acier inoxydable au molybdène qui se passive facilement possède une résistance particulièrement grande dans certains acides.

La première partie de notre travail est consacrée à l'étude de l'aptitude à la passivation de l'acier inoxydable au molybdène dans l'acide sulfurique. Pour mettre en évidence le rôle du molybdène, nous avons comparé le comportement de cet alliage avec celui de l'acier 18-10 ordinaire lorsque la concentration en oxygène des solutions varie.

La seconde partie est relative à la corrosion du niobium. Enfin, la corrosion du fer fait l'objet de la dernière partie. On sait que ce métal ne s'attaque pas dans l'eau parfaitement exempte d'oxygène. L'emploi de solutions salines présentant des teneurs variables en oxygène et l'utilisation d'échantillons de fer de puretés différentes, nous ont permis de proposer un mécanisme de l'attaque du métal dans les solutions salines.

Un premier chapitre a été consacré à l'exposé des techniques expérimentales que nous avons employées. Il s'agit essentiellement de méthodes électrochimiques, mais nous avons été amené fréquemment à utiliser les méthodes micrographiques classiques, ainsi que la diffraction des rayons X pour la détermination de la nature des produits de corrosion.

CHAPITRE I

METHODES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Etant donné le caractère électrochimique du rôle joué par l'oxygène dissous dans les solutions sur l'aptitude à la corrosion et à la passivation des métaux, la majeure partie de notre recherche expérimentale a été effectuée en utilisant des méthodes d'étude électrochimiques. La mesure du potentiel de corrosion, le tracé des courbes intensité-potentiel, la détermination des pentes de TAFEL et la mesure de la résistance de polarisation constituent les techniques fondamentales que nous avons employées.

I - POTENTIEL DE CORROSION - COURBES INTENSITE-POTENTIEL.

La valeur du potentiel de corrosion E_{corr} et l'allure des courbes globales intensité-potentiel, qui sont les résultantes des courbes élémentaires anodiques et cathodiques, permettent souvent de prévoir le comportement d'un métal plongé dans un électrolyte.

La mesure du potentiel de corrosion indique, dans le cas d'un acier inoxydable plongé dans une solution d'acide sulfurique, par exemple, si l'alliage se trouve à l'état actif ou à l'état passif.

L'étude comparative de l'évolution du potentiel de corrosion et de celle de la résistance de polarisation, au cours du temps, est à l'origine du mécanisme proposé pour la corrosion du fer dans les solutions aqueuses de chlorure de sodium et de sulfate de sodium.

Les courbes globales $I=f(E)$, qui se représentent en portant les potentiels imposés sur l'axe des abscisses et les intensités du courant résultant sur l'axe des ordonnées, dépendent de

la forme et des positions relatives des courbes élémentaires. En particulier, quand la courbe de polarisation anodique (A) présente un maximum d'intensité (figure 1), on sait que le métal, par suite de la formation d'un film sur sa surface, est susceptible de se passiver. Si la nature du film, constitué très souvent par une ou plusieurs couches d'atomes d'oxygène, ⁽¹⁾ est telle que sa conductibilité ionique soit faible et sa conductibilité électronique élevée, la présence d'oxygène dissous peut éventuellement favoriser la passivation du métal.

TOMASHOV ⁽¹⁾ a effectué une étude théorique très détaillée de l'influence de la position relative des courbes élémentaires de polarisation sur la résistance des métaux à la corrosion. Il nous a paru nécessaire d'en rappeler ici les conclusions principales.

La courbe de polarisation cathodique (C) peut occuper respectivement les positions (C_1), (C_2) et (C_3) par rapport à la courbe de polarisation anodique (A) relative à un métal susceptible de se passiver (figure 2). Quand elle se situe en (C_1), l'intersection de son symétrique par rapport à l'axe des potentiels avec la courbe anodique (A) a lieu au point I_1 dont l'abscisse correspond au potentiel de corrosion du métal. Le segment αI_1 définit alors l'intensité du courant de corrosion i_{corr} du système qui se trouve à l'état actif.

Si la courbe élémentaire cathodique occupe la position (C_2), l'intersection de son symétrique avec la courbe élémentaire anodique (A) se produit au point I_2 , dont l'abscisse correspond au potentiel passif E_p du système qui est alors naturellement passif.

Un métal actif se corrode et sa vitesse d'attaque dépend de la valeur de l'intensité du courant de corrosion. Lorsqu'il est passif, sa vitesse de dissolution est généralement très faible. Dans la pratique, les conditions les meilleures d'utilisation d'un métal ou d'un alliage susceptible de se passiver, seront obtenues quand leur surface est recouverte par un film protecteur. Cependant, il faut éviter, quand le métal est passif la présence

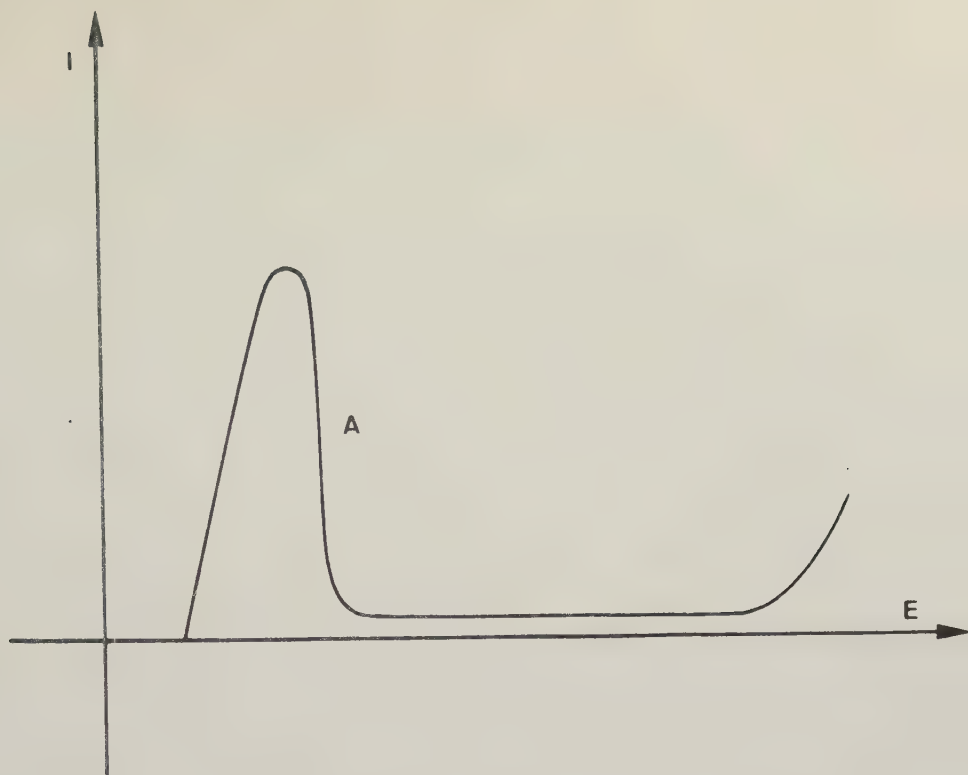


Figure 1 - Courbe de polarisation anodique d'un métal susceptible de se passiver.

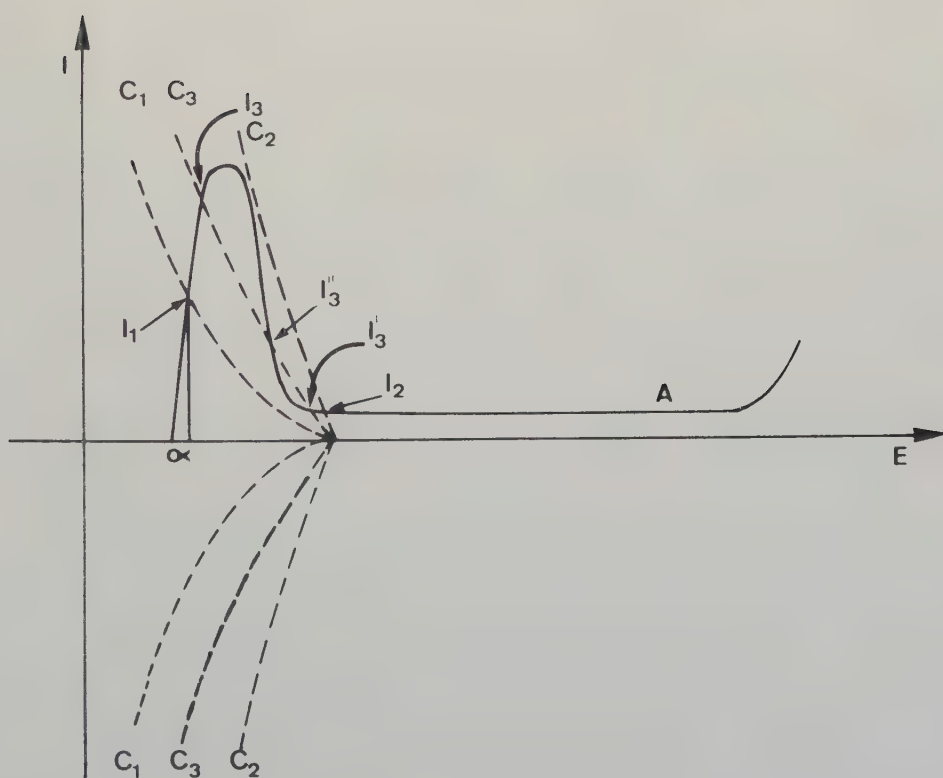


Figure 2 - Position relative des courbes élémentaires d'un métal susceptible de se passiver.

de quelques ions particulièrement agressifs capables d'initier des types de corrosion catastrophiques comme la corrosion par piqûres ou la corrosion sous tension.

Quand la symétrique de la courbe de polarisation cathodique (C_3) coupe la courbe de polarisation anodique (A) en trois points (I_3, I_3', I_3''), le métal peut s'orienter soit vers l'état actif soit vers l'état passif selon la valeur de son potentiel. Si cette valeur est supérieure à celle du potentiel correspondant au point I_3' , le métal se passive ; si elle lui est inférieure, il devient actif. Le système présente alors, selon TOMASHOV, l'état de transition "actif-passif".

Deux exemples relatifs à l'étude du comportement d'un acier inoxydable du type 18% Cr, 12% Ni, 2,5% Mo dans des solutions d'acide sulfurique normalement aérées, montrent comment on peut suivre, par la simple mesure du potentiel, l'évolution d'un système actif-passif :

- Une première méthode consiste soit à activer la surface de l'acier, par un polissage au papier abrasif 600, soit à la passiver en lui faisant subir un polissage électrolytique dans le bain acétoperchlorique ⁽²⁾. Le potentiel de l'éprouvette, polie mécaniquement puis plongée dans une solution d'acide sulfurique 9N, est de -290mV par rapport à l'électrode au calomel saturé et celui de l'échantillon oxydé dans le bain acéto-perchlorique est de +165mV par rapport à la même électrode de référence.

- Un second procédé, qui nous a permis de suivre le passage actif-passif par la mesure du potentiel, consiste à mettre alternativement en contact avec l'échantillon d'acier inoxydable plongé dans la solution sulfurique une électrode de platine et une électrode de zinc.

L'électrode de platine constitue la cathode de la pile galvanique formée par les deux métaux et la densité de courant anodique qui traverse l'échantillon d'acier est suffisante pour former la couche passive. Le potentiel mesuré expérimentalement après avoir mis en contact les deux électrodes correspond au potentiel passif (+165mV).

Quand on touche l'éprouvette passivée électrochimiquement par le platine avec une électrode de zinc, on observe une chute brutale du potentiel vers des valeurs négatives (-300mV). La plaque de zinc avec laquelle on a dépassivé l'acier constitue l'anode de la nouvelle pile galvanique et la densité de courant cathodique qui passe au travers de la surface de l'éprouvette est suffisante pour réduire la couche précédemment formée. Par ce moyen, on peut indifféremment passiver ou activer la surface de l'éprouvette. Si le système présente l'état de transition actif-passif, les potentiels obtenus dans le domaine actif ou dans le domaine passif sont stables. Dans le cas contraire, quelle que soit la nature de la polarisation imposée à l'échantillon on n'observe qu'une valeur stable, active ou passive, du potentiel.

L'allure des courbes globales intensité-potentiel permet de préciser la nature d'un système.

On a représenté sur la figure 3 en traits pleins, les courbes globales (G_1 , G_2 , G_3) relatives aux trois systèmes envisagés, et en traits discontinus les courbes élémentaires (A , C_1 , C_2 , C_3)

La forme de la courbe globale (G_1) représentative d'un système actif à l'état stable, montre qu'il existe dans la région anodique un pic pour lequel l'intensité du courant passe par un maximum, suivi par un palier dit "de passivation" où l'intensité du courant est généralement très faible. Le potentiel correspondant au sommet du pic s'appelle le potentiel de passivité primaire E_{pp} et celui qui se situe au début du palier de passivation est le potentiel de FLADE E_F .

La courbe (G_2) relative à un système naturellement stable (on utilise plus couramment le terme "autopassif" quand il s'agit d'un acier inoxydable), ne présente pas de pic dans sa branche anodique. Le potentiel qui correspond à une intensité globale nulle est le potentiel de corrosion E_{corr} dans le cas d'un système actif, et s'il s'agit d'un système passif c'est le potentiel stationnaire passif E_p .

L'existence de trois valeurs des potentiels imposés correspondant à une intensité globale nulle et celle d'une "boucle d'intensité" cathodique, comprise entre le pic et le palier de

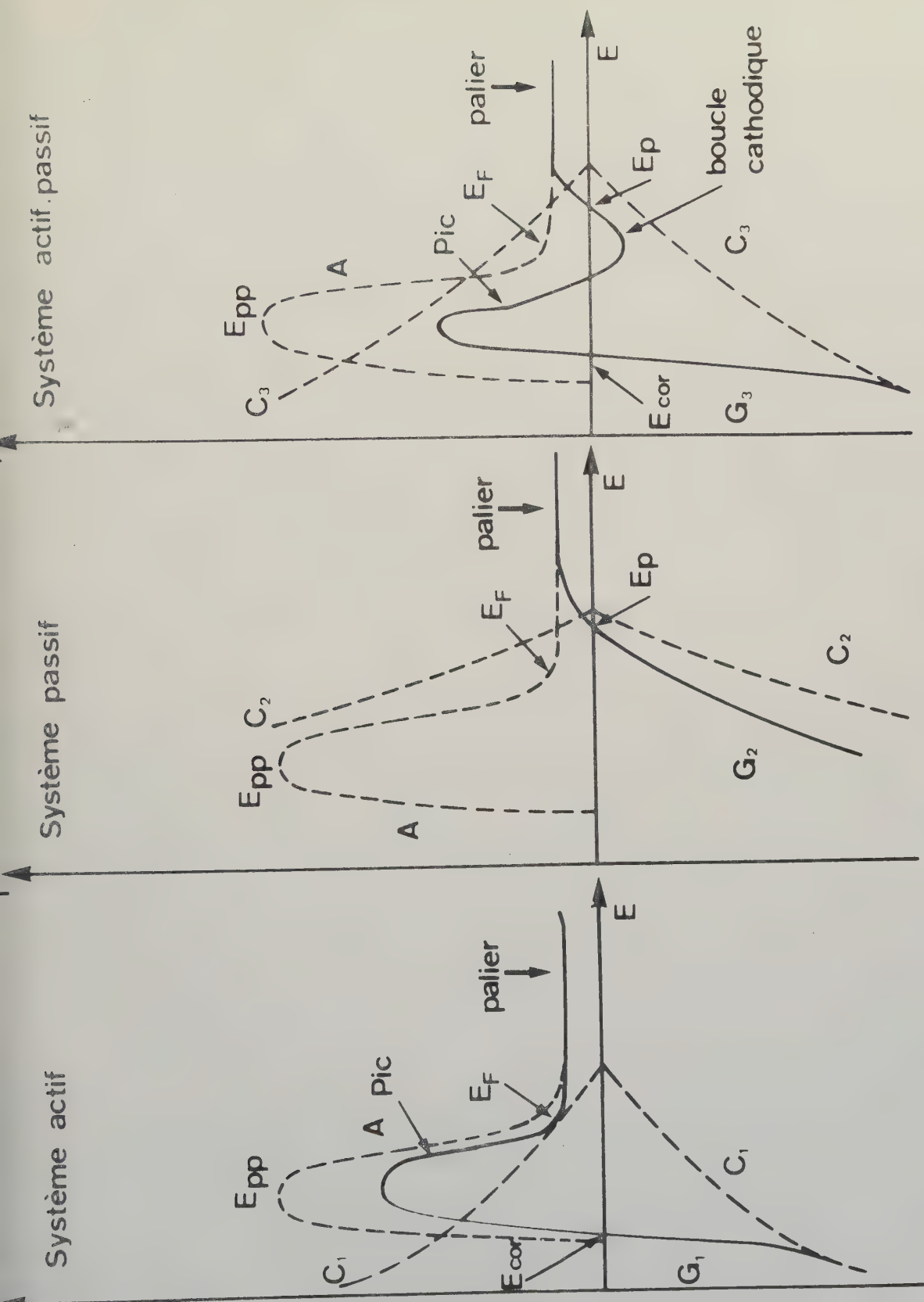


Figure 3 - Allure des courbes globales $I = f(E)$ relatives à différents systèmes : actif, passif, actif-passif.

passivation caractérise la courbe globale (G_3) d'un système qui présente l'état de transition actif-passif. L'usage conjoint de ces deux méthodes électrochimiques ne permet pas d'accéder directement aux courbes élémentaires. La mesure du potentiel de corrosion et le tracé de la courbe globale définissent la nature du système et donnent une idée des positions relatives des courbes élémentaires sans en préciser leur forme ni leur position exactes.

Dans le cas du niobium et de l'acier inoxydable au molybdène, par exemple, les mesures électrochimiques nous ont permis de déterminer quelle était la position relative de la courbe de réduction de l'oxygène par rapport à la courbe d'oxydation du métal et de l'alliage. D'après les résultats obtenus expérimentalement, il nous a été possible d'en déduire l'influence de l'oxygène sur l'aptitude de ces métaux et alliages à la corrosion ou à la passivation, suivant la nature des différents milieux utilisés.

II - METHODE DE LA DROITE DE TAFEL.

Deux méthodes électrochimiques permettent de calculer la vitesse de corrosion d'un métal à partir du tracé expérimental des courbes de polarisation. La première consiste à extrapoler la partie linéaire de la relation de TAFEL ⁽³⁾ au potentiel de corrosion, la seconde consiste à effectuer la mesure de la résistance de polarisation.

La loi de TAFEL étant parfaitement connue, nous n'avons pas jugé utile d'en faire ici la démonstration mathématique à partir de l'équation d'ARRHENIUS. On se bornera simplement à en rappeler la forme et à en préciser le domaine de validité.

On sait que, lorsque les réactions électrochimiques sont contrôlées par une étape lente qui nécessite une énergie d'activation, leur cinétique obéit à la loi de TAFEL :

$$\eta = \frac{+}{-} \beta \log \frac{i}{i_0}$$

qui s'exprime généralement sous la forme :

$$\eta = a + b \log i$$

représente la surtension d'activation, c'est-à-dire la différence entre le potentiel pris par l'électrode et le potentiel d'équilibre E_{eq} de la réaction d'oxydo-réduction considérée. i_0 est l'intensité du courant d'échange et les signes plus et moins affectés à β indiquent qu'il s'agit d'une constante reliée directement au coefficient de transfert, dont la valeur dépend de la nature de la surtension imposée à l'électrode. i est l'intensité du courant correspondant à la surtension imposée.

La loi de TAFEL n'est valable que dans un intervalle de potentiels suffisamment éloignés du potentiel d'équilibre ou du potentiel de corrosion si on considère une électrode qui s'attaque. Le début de la partie rectiligne de la courbe $E = f(\log i)$ s'observe généralement pour des surtensions d'environ 50 à 60mV, et son domaine de validité correspond, selon les conditions opératoires, à une ou deux unités de logarithme. Pour obtenir expérimentalement les droites de TAFEL, les critères suivants sont à respecter :

- la réaction considérée doit être contrôlée par l'énergie d'activation.

- tout autre type de polarisation (concentration, ohmique) est à exclure. La polarisation de concentration étant celle qu'on rencontre le plus fréquemment, on agite toujours les solutions pour accélérer la vitesse de diffusion des ions vers l'électrode.

- une seule réaction doit se produire dans la région des potentiels correspondant à la partie linéaire de la relation de TAFEL. En présence d'une seconde réaction, il est impossible d'obtenir, à partir de la courbe $I = f(E)$, la droite de TAFEL.

III - METHODE DE LA RESISTANCE DE POLARISATION.

L'utilisation de la mesure de la résistance de polarisation pour déterminer la vitesse de corrosion d'un métal, repose sur

l'existence d'une partie rectiligne sur la courbe $i=f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion. L'inverse de la pente $\frac{\Delta E}{\Delta i}$ de cette partie linéaire a les dimensions d'une résistance et c'est pourquoi on l'a appelée : résistance de polarisation R_p .

De nombreux auteurs (4,5,6,7,8) ont observé la linéarité de la courbe $i=f(E)$ près du potentiel de corrosion et ils ont remarqué que, lorsque R_p croît, l'intensité du courant de corrosion diminue et quand la pente décroît, l'intensité du courant de corrosion augmente.

Les travaux de STERN et GEARY (9) ont permis, à partir des courbes de polarisation, de préciser mathématiquement la relation qui existe entre R_p et i_{corr} .

Si on impose une faible surtension ΔE à une électrode inattaquable plongeant dans une solution contenant un système oxydo-réducteur la densité du courant résultant Δi sera égale, dans le cas d'une surtension cathodique par exemple, à la différence.

$$\Delta i = i_c - i_a$$

i_c et i_a représentent les intensités des courants cathodique et anodique des réactions élémentaires correspondant à la surtension ΔE .

Quand les cinétiques réactionnelles sont contrôlées par la polarisation d'activation, i_c et i_a obéissent à la loi de TAFEL

$$\Delta E = \mp \beta \log \frac{i}{i_o} = \mp \frac{1}{2,3} \beta \text{Log} \frac{i}{i_o}$$

Tenant compte des valeurs des pentes des droites de TAFEL anodique et cathodique β_a et β_c , on peut exprimer i_a et i_c en fonction de la surtension ΔE :

$$i_a = i_o e^{\frac{-2,3 \Delta E}{\beta_a}}$$

$$i_c = i_o e^{\frac{+2,3 \Delta E}{\beta_c}}$$

la densité du courant résultant Δi est alors égale à :

$$\Delta i = i_c - i_a = i_o \left(e^{\frac{2,3\Delta E}{\beta_c}} - e^{\frac{-2,3\Delta E}{\beta_a}} \right)$$

Si ΔE est suffisamment faible, on peut, avec une bonne approximation, effectuer un développement limité du premier ordre et ne considérer que les deux premiers termes du développement pour obtenir le courant résultant global i .

Sachant que :

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Δi est de la forme :

$$\begin{aligned} \Delta i &= i_o \left(1 + \frac{2,3\Delta E}{\beta_c} - 1 + \frac{2,3\Delta E}{\beta_a} \right) \\ \Delta i &= 2,3i_o \Delta E \left(\frac{\beta_a + \beta_c}{\beta_a \beta_c} \right) \end{aligned}$$

On aboutit finalement à la relation classique de STERN et GEARY :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3i_o (\beta_a + \beta_c)}$$

Dans le cas d'une électrode susceptible de se corroder, la formule de STERN et GEARY est encore valable à la condition de substituer l'intensité du courant de corrosion i_{corr} au courant d'échange i_o :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3i_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)}$$

cette relation qui est de la forme :

$$R_p = \frac{K_p}{i_{\text{corr}}}$$

montre la dépendance de R_p et de i_{corr} .

Pour un système possédant une intensité du courant de corrosion élevée, on mesurera expérimentalement une faible résistance de polarisation, et pour un système ayant une faible vitesse d'attaque une résistance élevée. La valeur de R_p s'exprime en ohms et celle des pentes des droites de TAFEL s'exprime en millivolts par unité de logarithme.

La méthode de la mesure de la résistance de polarisation offre quelques avantages par rapport à l'extrapolation de TAFEL. On peut toujours en effet, quelles que soient les conditions opératoires, effectuer la mesure expérimentale de R_p alors que le tracé des droites de TAFEL est parfois difficile sinon impossible à réaliser. En effet, si la cinétique de l'une des réactions qui sont à l'origine de la corrosion électrochimique d'un métal se trouve sous le contrôle de la polarisation de concentration, la partie rectiligne de la loi de TAFEL correspondant à cette réaction est masquée par suite de l'existence d'un processus de diffusion. Quand l'une des pentes de TAFEL, β_c par exemple, est infinie, la formule de STERN et GEARY est encore utilisable pour le calcul du courant de corrosion. Elle prend alors la forme suivante :

$$R_p = \frac{\beta_a}{2,3 i_{\text{corr}}}$$

Si la détermination des deux pentes β_a et β_c est impossible à réaliser expérimentalement, l'utilisation de l'extrapolation de TAFEL est à exclure totalement. Par contre, la mesure de R_p bien qu'elle ne permette pas de connaître la valeur de l'intensité du courant de corrosion, donne encore une idée assez précise de la vitesse d'attaque d'un métal. Si on admet que les valeurs moyennes de β_a et β_c sont d'environ 120mV par unité de

logarithme ⁽¹⁰⁾, la constante K_p est égale à 26mV et l'équation de STERN et GEARY devient :

$$R_p = \frac{26}{i_{\text{corr}}}$$

La rapidité de la mesure de R_p , environ deux à trois minutes, représente un facteur favorable et non négligeable, qui n'existe pas dans la méthode de TAFEL. Il permet, soit de mesurer la vitesse initiale de corrosion d'un métal, soit de suivre la cinétique de la réaction point par point au cours du temps.

Il faut également indiquer que, pour atteindre la partie rectiligne de la courbe $E=f(\log i)$, on est obligé de faire subir à l'échantillon une polarisation élevée qui risque de modifier son état de surface. C'est d'ailleurs l'une des raisons de la non reproductibilité des pentes anodiques de TAFEL. Aussi, a-t-on recours pour déterminer l'intensité du courant de corrosion, aux courbes de polarisation cathodiques. Dans ce dernier cas même, on peut également observer une modification de la surface de l'électrode. Par contre, dans le cas de la méthode de résistance de polarisation, étant donné que les valeurs des potentiels imposés à l'électrode sont très proches de celle du potentiel de corrosion, l'influence de la polarisation est peu probable pendant la durée de la mesure.

En ce qui concerne la précision des résultats obtenus par les deux méthodes, les auteurs ⁽¹¹⁾ s'accordent à admettre des écarts ne dépassant pas 20%. Dans la plupart des cas, ils sont imputables à une estimation approximative de la valeur d'une des pentes, β_a ou β_c , utilisées pour le calcul de la constante K_p .

Une étude comparative ⁽¹²⁾ des deux techniques, effectuée avec des échantillons de fer ARMCO dans des solutions aqueuses d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique normales, a montré que, dans les conditions les plus défavorables, c'est-à-dire avec les solutions sulfuriques où la détermination de β_a est incertaine, l'erreur maximale est de 20%.

La non reproductibilité de la pente anodique est due à

l'aptitude que présente le fer à se passiver dans les solutions sulfuriques. En présence d'inhibiteur, la même étude a révélé que l'erreur commise sur l'estimation du taux de corrosion en utilisant les deux méthodes est de 10%.

Dans la dernière partie de notre travail consacrée à l'étude du comportement du fer dans les solutions salines saturées en oxygène, nous avons employé essentiellement la méthode de mesure de la résistance de polarisation. Il s'agissait, en effet, de suivre l'évolution de la vitesse de l'attaque du métal au cours du temps, sans en modifier les processus électrochimiques. Etant donné les possibilités offertes par cette technique celle-ci nous a paru comme étant la seule méthode électrochimique susceptible d'être utilisée.

La principale cause d'erreur faite sur la mesure expérimentale de R_p , est due à la variation très rapide, notamment au cours de la période qui suit l'immersion des éprouvettes, du potentiel de corrosion. L'intensité du courant global résultant, qui varie avec la valeur prise par le potentiel de corrosion, se stabilise difficilement et les résultats obtenus sont peu reproductibles.

A l'erreur introduite par l'évolution du potentiel de corrosion s'ajoute, quand on calcule l'intensité du courant de corrosion à partir de la résistance R_p , celle commise sur la détermination des pentes β_a et β_c .

Dans le chapitre IV il sera précisé pourquoi, dans les milieux qui ont été choisis, il est difficile d'obtenir une bonne reproductibilité des pentes des droites de TAFEL, tant dans le domaine anodique que dans la région cathodique.

Bien que la précision des résultats obtenus, et plus particulièrement pendant la période initiale de l'attaque du fer, soit difficile à estimer, on a pu, à partir des mesures instantanées de la résistance de polarisation, représenter l'évolution de la vitesse de l'attaque du métal, d'une part, et il a été possible de proposer un mécanisme de la corrosion du fer dans les solutions salines saturées en oxygène, d'autre part.

IV - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

Le tracé des courbes intensité-potentiel et la mesure de la résistance de polarisation ont été effectués en utilisant le montage potentiocinétique représenté sur la figure 4. Le potentiostat qui en est l'organe essentiel, fixe le potentiel de l'électrode de travail (1), le millivolmètre électronique à très forte impédance d'entrée (10^{12} ohms) sert à contrôler rigoureusement le potentiel de l'échantillon et l'enregistreur permet de mesurer l'intensité du courant. Avec ce dispositif à trois électrodes on impose, par rapport à une électrode de référence (2), le potentiel de l'échantillon et on enregistre l'intensité du courant qui circule entre l'échantillon et une électrode auxiliaire de platine (3).

Les courbes de polarisation relatives au niobium et à l'acier inoxydable au molybdène ont été obtenues en faisant varier linéairement le potentiel au cours du temps à l'aide d'un petit moteur directement adapté sur le potentiomètre hélicoïdal du potentiostat. La vitesse de un volt par heure qui a été adoptée pour le déroulement des potentiels, est suffisamment lente pour obtenir un état quasi-stationnaire.

En ce qui concerne l'étude du comportement du fer dans les solutions aqueuses de chlorure de sodium et de sulfate de sodium, la détermination des pentes β_a et β_c a été faite à partir des courbes potentiodynamiques $I=f(E)$ et la mesure de la résistance de polarisation a été obtenue à partir des courbes potentiostatiques $I=f(E)$ tracées au voisinage du potentiel de corrosion.

La vitesse de balayage des potentiels utilisée pour le tracé des courbes $I=f(E)$, qui sont ensuite transformées en courbes semi-logarithmiques $E=f(\log i)$, est de 500mV par heure.

L'intervalle entre les potentiels imposés pour obtenir les courbes $I=f(E)$ près du potentiel de corrosion, est d'environ un millivolt pour chaque mesure. Etant donné que la partie rectiligne de la courbe $I=f(E)$ est comprise dans un domaine de

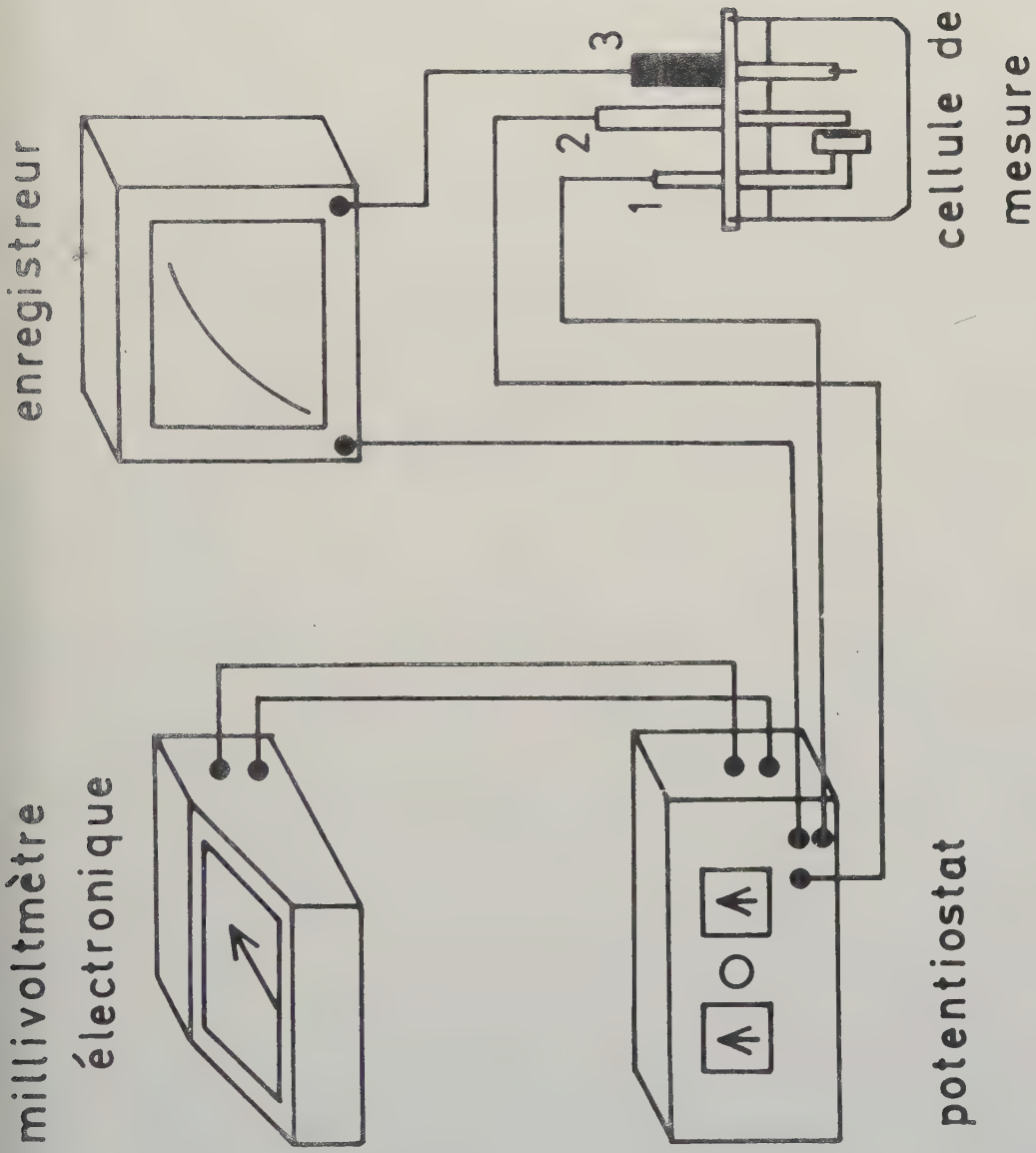


Figure 4 - Montage potentiocinétique.

- (1) Electrode de travail
- (2) Electrode de référence
- (3) Electrode auxiliaire

potentiels dont les limites se situent aux environs de 10mV de part et d'autre du potentiel de corrosion, on obtient suffisamment de points pour déterminer la valeur de la résistance de polarisation.

L'expérience ayant montré que les valeurs de la résistance de polarisation obtenues à partir des courbes de polarisation cathodiques et anodiques sont semblables, nous nous sommes limités dans nos essais au tracé de la courbe cathodique $I=f(E)$ pour la raison suivante : l'évolution du potentiel de corrosion du fer se faisant vers des valeurs de plus en plus négatives, les surtensions anodiques imposées risquent parfois d'atteindre, quand le potentiel de corrosion varie très rapidement, des valeurs trop élevées qui pourraient introduire des modifications de la surface du métal.

La cellule (figure 5) utilisée pour le travail expérimental a été élaborée à partir d'un cylindre d'altuglas (polyméthacrylate de méthyle). Sur le couvercle, on a prévu le passage des électrodes et du système de barbotage des gaz. L'étanchéité de la cellule dont la capacité est de 700cm^3 , est assurée soit par des joints toriques (6, 7) soit par des rodages.

L'électrode de référence (1) à partir de laquelle on repère la valeur des potentiels pris par l'échantillon (3), a été le plus souvent l'électrode au calomel saturé sauf pour l'étude du comportement du fer dans les solutions de sulfate de sodium en présence et en l'absence d'ions chlore. Dans ce cas, on a employé une électrode au sulfate mercurieux. La contre-électrode de platine (2) se trouve toujours à une distance bien déterminée de l'échantillon de manière à ce que les conditions opératoires soient conservées pour toutes les mesures.

Les échantillons sont enrobés avec une résine inerte chimiquement afin d'éviter les effets de bord et d'arête. La technique de l'enrobage des échantillons est celle que nous avons déjà utilisée ⁽¹³⁾. Le contact électrique s'effectue soit en soudant directement le fil de cuivre sur l'échantillon, soit en appliquant sur l'éprouvette une petite plaquette de cuivre soudée

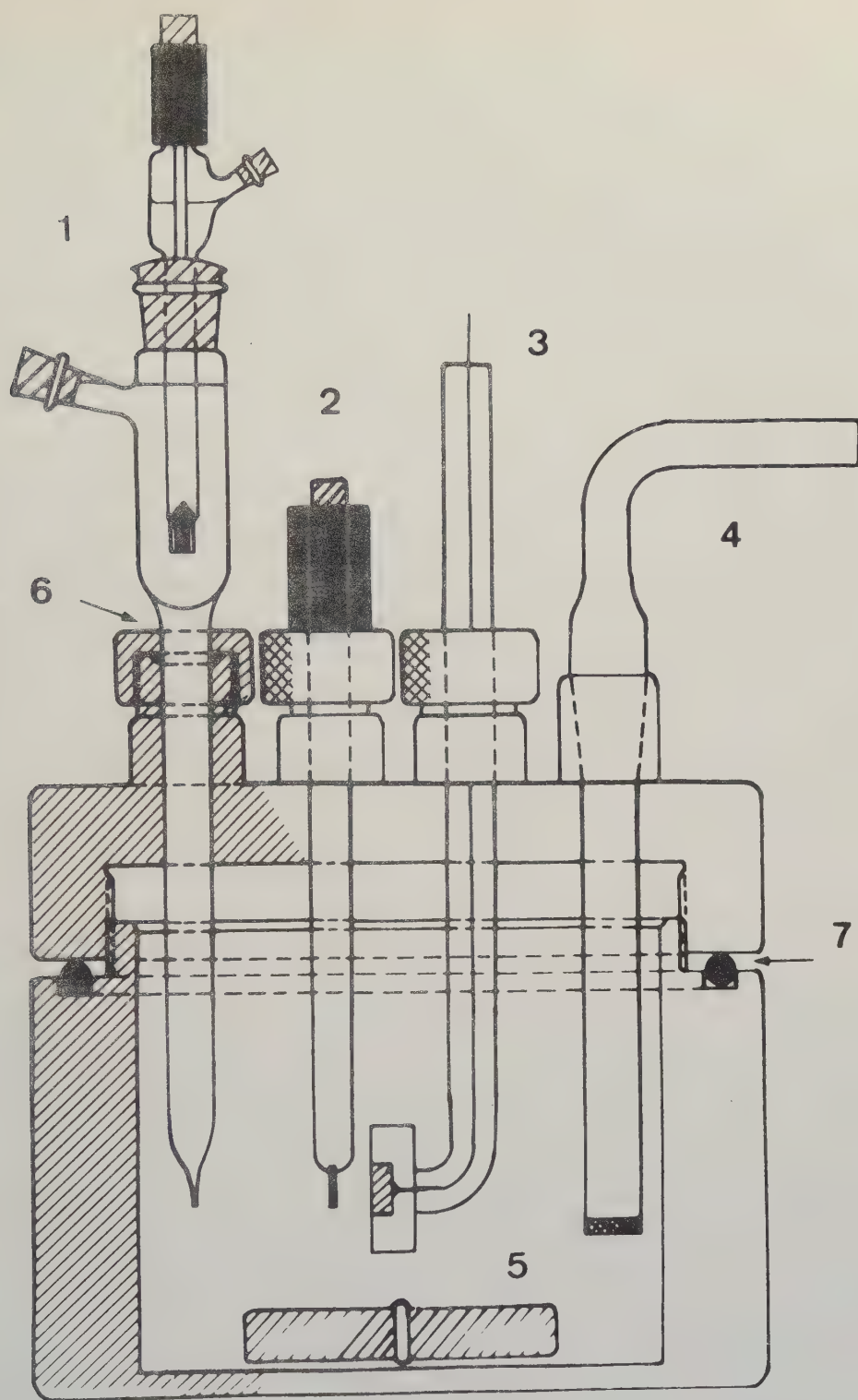


Figure 5 - Schéma de la cellule expérimentale :

- (1) Electrode de référence
- (2) Electrode auxiliaire
- (3) Echantillon
- (4) Barboteur pour le gaz
- (5) Barreau aimanté
- (6)(7) Joints toriques

au fil conducteur.

Le barboteur à gaz (4) terminé par un verre fritté, permet la désaération ou l'aération des solutions. S'il s'agit de les désaérer, on utilise un gaz inerte, argon ou azote, et si l'on veut travailler dans des solutions contenant de l'oxygène, on relie le barboteur à une bouteille d'oxygène.

L'agitation magnétique (5) des solutions élimine l'influence de la concentration.

L'analyse, les traitements thermiques, la structure, l'état de surface et la forme des échantillons d'acier inoxydable, de niobium et de fer, ainsi que la nature des solutions, seront précisés dans les chapitres ayant trait à l'étude particulière de chaque métal ou alliage.

CHAPITRE II

INFLUENCE DE L'OXYGENE DISSOUS EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE SUR L'APTITUDE
A LA PASSIVATION D'UN ACIER INOXYDABLE AU MOLYBDENE.

L'addition du molybdène, même en quantité faible, améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en milieu sulfurique (14 , 15 , 16 , 17 , 18). Les méthodes électrochimiques classiques se prêtent bien à la mise en évidence du rôle du molybdène dans ce domaine (2). Cependant, nous avons été étonné de constater que dans les études qui ont été faites, le rôle de l'influence de l'oxygène dissous (19, 20) dans les solutions sulfuriques est le plus souvent négligé. Or il est bien connu que l'oxygène intervient dans la formation du film passif qui peut se former à la surface des alliages dits inoxydables. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier le comportement d'un acier du type 18% Cr, 12% Ni, 2,5% Mo plongé dans les solutions d'acide sulfurique de normalités différentes (21).

Dans un premier temps nous avons étudié l'influence de la concentration du réactif, en l'absence d'oxygène, dans des solutions désaérées, par barbotage d'azote.

Ensuite l'étude a été faite dans les milieux normalement aérés avant d'être effectuée dans les solutions saturées en oxygène par barbotage de ce gaz.

Dans les conditions normales d'aération, nous avons comparé les résultats concernant l'acier au molybdène avec ceux obtenus en utilisant un acier inoxydable du type 18% Cr, 10% Ni afin de préciser dans quelles conditions l'acier au molybdène est "autopassif".

I - CONDITIONS OPERATOIRES.

L'analyse des échantillons utilisés est reproduite sur le tableau I.

Il s'agit de deux aciers inoxydables, bas carbone, hyper-trempés, qui contiennent également du manganèse (1,6%) et du silicium (0,4%).

Les éprouvettes expérimentales sont découpées en petites plaquettes carrées ayant une surface apparente de 1cm^2 . Elles sont enrobées dans la résine inerte chimiquement, polies mécaniquement sous courant d'eau froide aux papiers abrasifs 240, 400 et 600 avant d'être plongées dans les solutions acides. A la suite du polissage mécanique, elles présentent toujours une surface active.

Les méthodes électrochimiques employées pour la présente étude sont la mesure du potentiel de corrosion E_{corr} et du potentiel passif E_p , d'une part, et le tracé des courbes globales intensité-potentiel d'autre part.

Les courbes globales s'obtiennent en faisant varier linéairement à la vitesse de 1 volt-heure, les potentiels imposés depuis la région cathodique vers le domaine anodique.

L'origine des potentiels pour le tracé des courbes $I=f(E)$ est choisie arbitrairement dans la branche cathodique et sa valeur est toujours fixée à -350mV par rapport à l'électrode au calomel saturé.

Afin d'estimer l'aptitude à la passivation de l'acier, on a relevé les valeurs des potentiels de passivité primaire E_{pp} et les grandeurs des intensités du courant critique I_c , qui correspond au potentiel E_{pp} , et du courant de passivation I_p qui se situe sur le palier de passivation. Pour éviter toute confusion entre l'intensité du courant de corrosion i_{corr} et l'intensité du courant critique I_c nous avons préféré appeler le courant critique I_M , et le potentiel E_{pp} qui correspond au maximum du pic des intensités de la branche anodique, E_M .

	Cr%	Ni%	Mo%	Si%	Mn%	Cu%	Co%	C%	S%	P%	N%
18-12-2,5	16,89	12,46	2,73	0,302	1,53	0,040	0,260	0,017	0,013	0,012	0,028
18-10	19,08	9,42	0,060	0,430	1,67	-	-	0,020	0,013	0,018	0,064

TABLEAU I

Analyse des aciers inoxydables utilisés.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1) Solutions désaérées.

Sur la figure 6 nous avons représenté les courbes globales intensité-potentiel obtenues expérimentalement dans les solutions acides désaérées. Le tableau II regroupe les grandeurs caractéristiques E_{corr} , E_M , I_M et I_p .

L'existence d'un pic dans la branche anodique suivi d'un palier de passivation montre que toutes les courbes $I=f(E)$ correspondent à un système actif à l'état stable. Cependant, la réactivité du milieu est très différente selon la concentration de l'acide.

Aux faibles concentrations (1N à 4N) l'allure des courbes globales (1 et 2), qui appartiennent à des systèmes peu rapides, indique que l'attaque de l'acier au molybdène est négligeable dans de telles solutions.

Quand la concentration de l'acide augmente (9N, 12N, 18N) l'allure des courbes globales intensité-potentiel (3, 4, 5) se modifie progressivement. Les systèmes deviennent de plus en plus rapides traduisant ainsi une accélération continue de la réactivité des solutions. La réactivité maximale du milieu sulfurique s'observe dans les solutions 18N, pour lesquelles la courbe intensité-potentiel correspond à un système très rapide.

Dans les solutions plus concentrées (24N), la forme de la courbe globale (6) indique un ralentissement de la vitesse de corrosion de l'acier. Le système est alors moins rapide que celui formé par l'acier et les solutions 18N.

Si on suit l'évolution de l'intensité du courant I_M qui correspond au sommet du pic, on s'aperçoit qu'elle est étroitement liée à celle de la réactivité des solutions.

Dans les milieux peu concentrés (1N et 4N) la valeur de l'intensité du courant I_M est très faible (5 μ A et 6 μ A).

Lorsque la normalité des solutions croît (9N, 12N), l'intensité du courant critique augmente (0,55mA à 0,9mA) pour

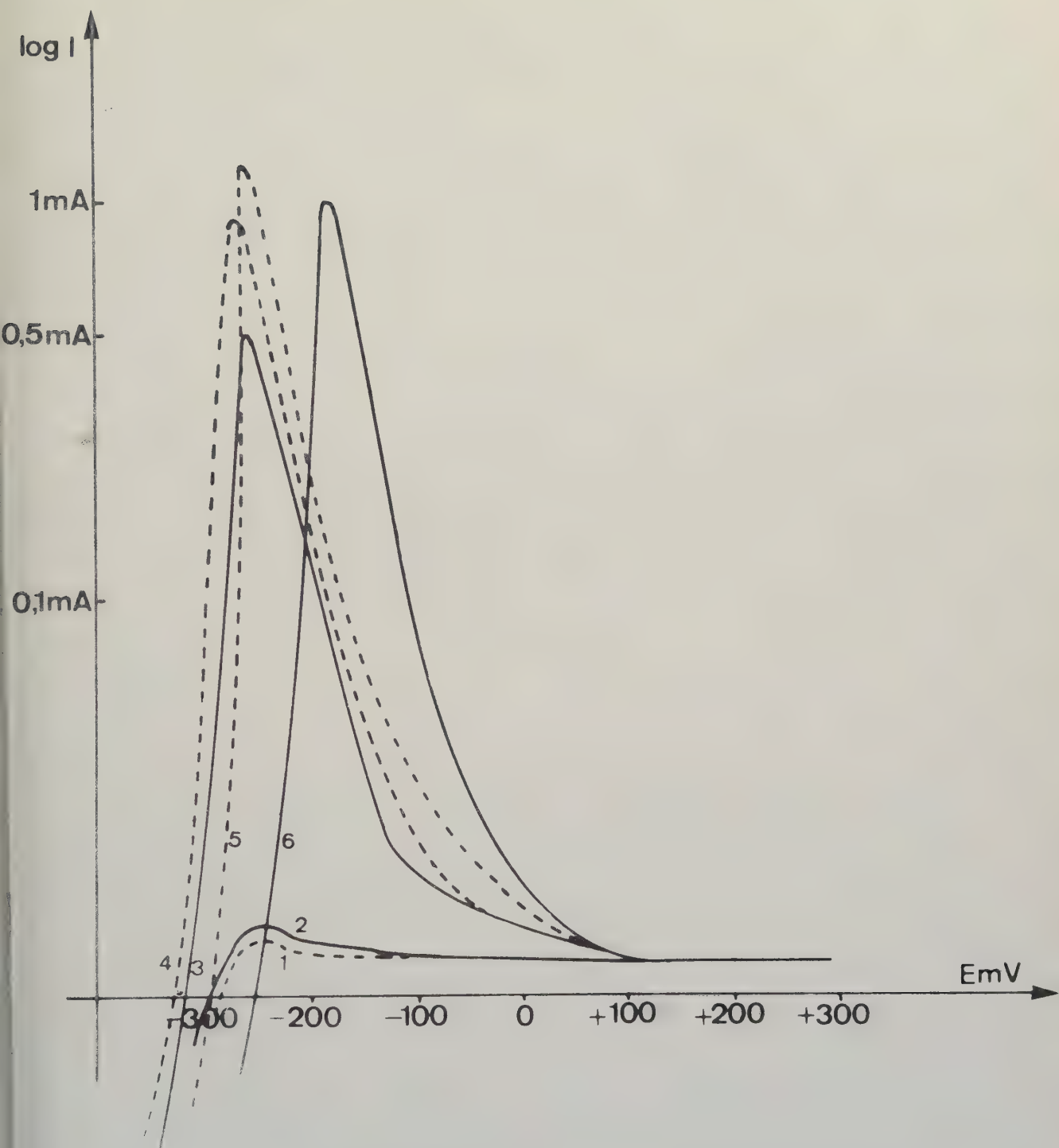


Figure 6 - Courbes globales $I = f(E)$ obtenues en milieu acide sulfurique désaéré.

(1) 1N, (2) 4N, (3) 9N, (4) 12N, (5) 18N, (6) 24N.

H_2SO_4	1N	4N	9N	12N	18N	24N
E_{corr} mV/ECS	-290	-300	-320	-325	-300	-240
E_M mV/ECS	-260	-260	-260	-260	-240	-190
I_M	$5\mu A$	$6\mu A$	$0,55mA$	$0,9mA$	$2,1mA$	$1,1mA$
I_p	$3\mu A$	$3\mu A$	$3\mu A$	$3\mu A$	$3\mu A$	$3\mu A$

TABEAU II

Valeurs des potentiels E_{corr} et E_M , et des intensités des courants I_M et I_p , dans les solutions H_2SO_4 désaérées.

finalemeⁿt atteindre une valeur maximale (2,1mA) dans les solutions 18N.

Dans les milieux très concentrés (24N) la valeur de l'intensité du courant I_M tombe à 1,1mA. Etant donné que l'intensité du courant critique permet de connaître la densité minimale de courant qu'il faut fournir pour passiver une surface de 1cm^2 , on peut admettre, les surfaces des échantillons étant toujours égales par ailleurs, qu'elle caractérise l'aptitude à la passivation de l'acier inoxydable.

La valeur de l'intensité du courant de passivation I_p qui est la même (3 μ A) quelle que soit la concentration du réactif, montre que la couche passive, lorsqu'elle est formée, protège uniformément l'acier inoxydable dans les solutions acides.

Les courbes globales ayant montré que les systèmes sont actifs à l'état stable dans le milieu sulfurique désaéré, les potentiels de corrosion E_{corr} , mesurés avant le tracé des courbes $I=f(E)$ permettent de préciser où se situe la région active de l'acier.

Les valeurs expérimentales des potentiels E_{corr} indiquent qu'elle est comprise entre -325mV (solution 12N) et -240mV (solution 24N).

Il faut noter toutefois que l'évolution du potentiel de corrosion n'est pas régulière quand la concentration du réactif varie. On observe tout d'abord une décroissance du potentiel E_{corr} vers des valeurs négatives, quand l'acidité du milieu réactionnel croît depuis les solutions 1N (-290mV) jusqu'aux solutions 12N (-325mV). Ensuite les valeurs des potentiels E_{corr} deviennent plus nobles quand la concentration du réactif augmente (-300mV pour les solutions 18N et -240mV pour les solutions 24N).

Pour interpréter l'évolution du potentiel de corrosion en fonction de la normalité de l'acide, nous ferons appel aux courbes élémentaires. L'utilisation de ces courbes nous permettra également d'interpréter les valeurs du potentiel E_M qui sont constantes aux faibles concentrations (-260mV) et deviennent plus positives quand la normalité des solutions est très élevée (-190mV pour les solutions 24N).

2) Solutions naturellement aérées.

L'étude précédente effectuée dans le milieu sulfurique désaéré ayant montré comment se manifeste l'influence du réactif sur la vitesse d'attaque de l'acier et sur son aptitude à la passivation, nous pouvions alors envisager l'étude de l'influence de l'oxygène dissous, et tout d'abord de l'oxygène naturellement dissous.

Dans les solutions naturellement aérées la teneur en oxygène dissous, qui est généralement comprise entre six et huit milligrammes par litre dans les solutions acides normales, dépend de la concentration du réactif (15, 22).

La figure 7 représente les courbes globales intensité-potentiel obtenues expérimentalement dans les solutions acides aérées et le tableau III récapitule les valeurs des potentiels E_{corr} , E_M , E_p et celles des intensités des courants I_M et I_p .

Contrairement aux résultats obtenus dans les solutions désaérées où seul l'état actif est observé quelle que soit la concentration du réactif, on constate qu'en présence d'oxygène les courbes $I=f(E)$ peuvent appartenir à l'un des trois systèmes envisagés au chapitre premier.

Aux faibles concentrations (1N et 4N), l'allure des courbes globales (1 et 2) indique que l'acier est naturellement passif.

Les valeurs du potentiel passif E_p (+35mV dans les solutions 1N et +15mV dans les solutions 4N) sont plus positives que celles obtenues dans le milieu désaéré. Dans les mêmes solutions exemptes d'oxygène, les valeurs du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable, qui se trouve alors à l'état actif, sont de -290mV dans les solutions 1N et de -320mV dans les solutions 4N.

L'oxygène dissous dans les solutions acides diluées joue donc le rôle d'un agent passivant qui contribue à la formation de la couche protectrice.

Dans les solutions plus concentrées (9N et 12N), on observe sur les courbes (3 et 4) la présence d'un pic dans la région anodique et d'une boucle "d'intensité négative" avant l'obtention du palier de passivation. Les systèmes présentent alors

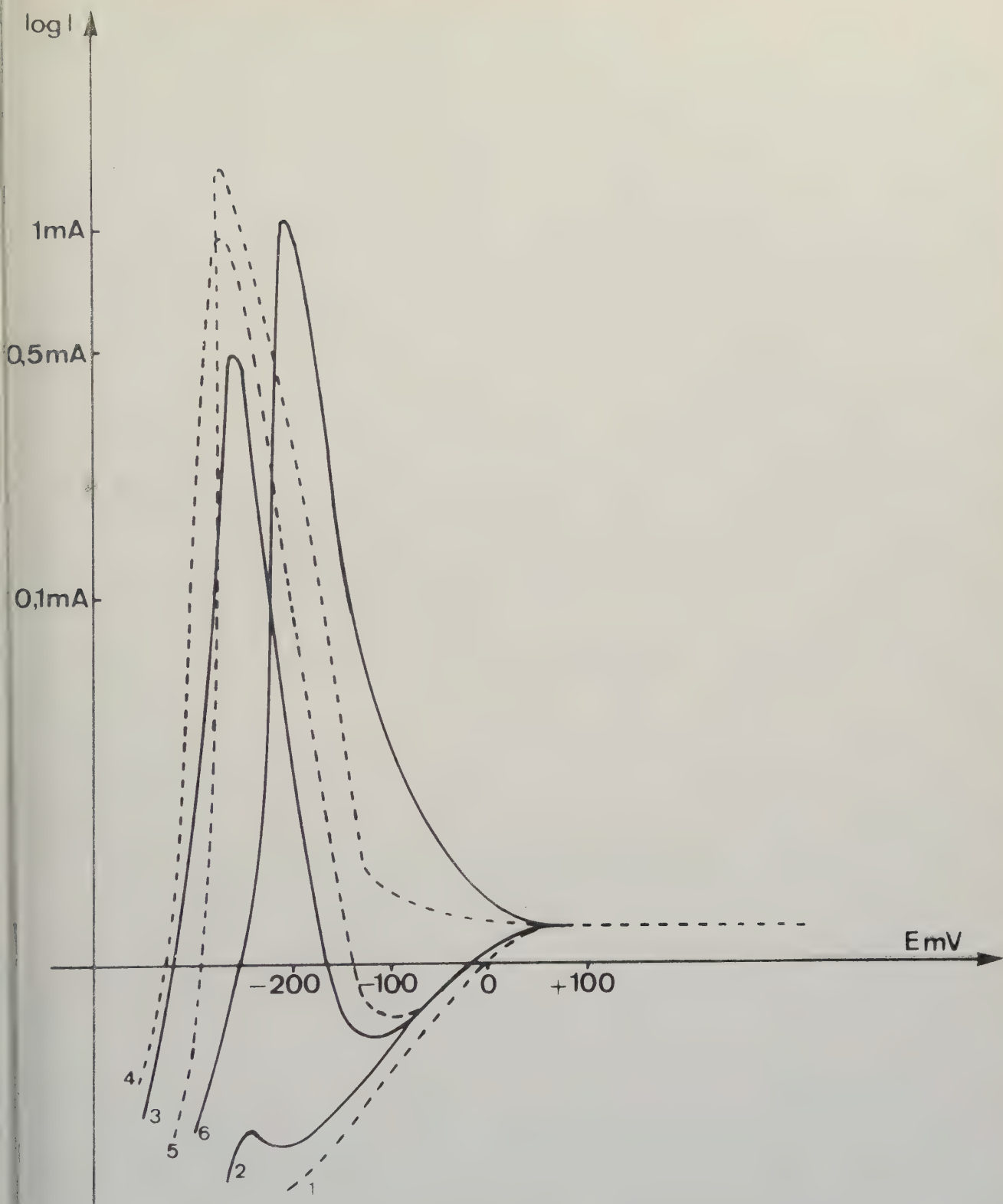


Figure 7 - Courbes globales $I=f(E)$ obtenues en milieu acide sulfurique aéré.

(1) 1N, (2) 4N, (3) 9N, (4) 12N, (5) 18N, (6) 24N.

H_2SO_4	1N	4N	9N	12N	18N	24N
E_{corr} mV/ECS	-	-	-317	-320	-295	-240
E_p mV/ECS	+35	+15	-	-	-	-
E_M mV/ECS	-	-	-260	-260	-250	-200
I_M	-	-	0,50mA	0,9mA	2,1mA	1,1mA
I_p	3 μ A	3 μ A	3 μ A	3 μ A	3 μ A	3 μ A

TABLEAU III

Valeurs des potentiels E_{corr} , E_p et E_M et des intensités des courants I_M et I_p dans les solutions H_2SO_4 aérées.

l'état de transition actif-passif.

Etant donné que l'éprouvette a subi un polissage mécanique avant son immersion dans l'électrolyte, les potentiels stables, mesurés avant le tracé des courbes intensité-potentiel, sont actifs.

Leurs valeurs (-317mV dans les solutions 9N et -320mV dans les solutions 12N) sont comparables à celles observées dans les solutions désaérées (-320mV dans les solutions 9N et -325mV dans les solutions 12N).

La présence d'oxygène dans les solutions moyennement concentrées se manifeste donc par l'existence de systèmes qui présentent l'état de transition actif-passif.

Dans les solutions très concentrées (18N et 24N) le comportement de l'acier, qui est actif à l'état stable (courbes 5 et 6), est analogue à celui observé dans le milieu désaéré. Les potentiels de corrosion (-295mV et -240mV) ont des valeurs identiques à celles obtenues dans les solutions désaérées (-300mV et -240mV).

L'influence de l'oxygène dissous quand la concentration du réactif est élevée devient tout à fait négligeable.

La valeur de l'intensité du courant I_M quand le système se trouve à l'état actif, est sensiblement la même que celle obtenue dans les solutions désaérées. Nous préciserons dans le paragraphe relatif à l'interprétation des résultats pourquoi la présence d'oxygène dans les solutions ne modifie pratiquement pas la valeur de l'intensité du courant I_M .

La valeur de l'intensité du courant I_p ($3\mu\text{A}$) montre que quelle que soit la concentration du réactif, le film protège la surface de l'acier et qu'il n'est pas affecté par la présence de l'oxygène dissous dans les solutions.

Afin de mieux définir le domaine de concentrations de l'acide où l'alliage est naturellement passif, nous avons effectué quelques essais de longue durée en mesurant le potentiel pris par l'acier au cours du temps.

Le tableau IV indique les résultats obtenus après une

période d'immersion de 15 heures dans les solutions 3N, 4N, 5N, 5,5N et 7N.

Dans les solutions 3N et 4,5N, le potentiel évolue depuis des valeurs négatives (-100mV et -140mV) après dix minutes d'immersion vers des valeurs plus nobles (35mV , $+10\text{mV}$) après trois heures. La variation du potentiel dans le temps correspond à la formation de la couche passive à la surface de l'acier activée par le polissage au papier abrasif.

Lorsque le film protecteur s'est formé, le potentiel reste stable ($+35\text{mV}$, -10mV) dans la région passive après quinze heures. Ces essais montrent que l'acier au molybdène est autopassif dans les solutions normalement aérées, allant jusqu'aux normalités 4,5N.

Dans le milieu 5,5N, bien qu'on observe un léger anoblissement du potentiel après 3 heures, et dans le milieu 7N, l'acier demeure toujours à l'état actif (-235mV) (-300mV).

Pour les normalités comprises entre 4,5N et 5,5N les résultats ne sont pas reproductibles. Quelques expériences ont montré que l'acier était actif et dans d'autres cas le potentiel mesuré correspondait à l'état passif. On se trouve alors dans une région limite où le phénomène de passivation et de dépassivation peut se produire. La teneur en oxygène dissous, qui est susceptible de varier légèrement dans le temps, et la présence d'ions étrangers provenant de la dissolution de l'alliage, sont sans doute à l'origine de la non reproductibilité des essais.

3) Solutions saturées en oxygène.

Afin de voir si l'augmentation de la teneur en oxygène dissous dans les solutions sulfuriques modifie le domaine de concentrations où l'acier est autopassif et la région où les systèmes présentent l'état de transition actif-passif, nous avons repris l'étude précédente en utilisant des solutions saturées par un barbotage d'oxygène.

Dans les solutions saturées, la teneur en oxygène dissous devient environ cinq fois plus élevée que celle obtenue dans

H₂ SO₄ Temps	3N	4,5N	5,5N	7N
10mn	-100mV	-140mV	-280mV	-320mV
3h	+35mV	+10mV	-190mV	-315mV
15h	+35mV	-10mV	-235mV	-300mV

TABLEAU IV

Variation du potentiel pris par l'acier dans les solutions
H₂SO₄ 3N, 4,5N, 5,5N et 7N aérées en fonction du temps.

les solutions naturellement aérées. Elle peut donc atteindre 30 à 40mg/litre.

La concentration en oxygène mesurée dans une solution acide normale est de 40mg/litre (18, 22).

Les courbes expérimentales $I=f(E)$ obtenues dans le milieu sulfurique oxygéné sont reproduites sur la figure 8 et les principales grandeurs caractéristiques E_{corr} , E_p , I_M , et I_p sont indiquées dans le tableau V.

En présence d'un excès d'oxygène, les courbes globales (1, 2, 3) obtenues dans les solutions 1N, 4N, 9N correspondent à des systèmes naturellement passifs et les potentiels mesurés avant le tracé des courbes $I=f(E)$ dans ces solutions se situent dans la région passive (+50mV, +30mV et 0mV).

L'introduction d'une plus grande quantité d'oxygène a donc pour effet de repousser vers des concentrations plus élevées la limite du domaine où l'acier est naturellement passif dans les solutions sulfuriques.

La courbe globale (4) relative à l'acier plongé dans les solutions 12N correspond à un système qui présente l'état de transition actif-passif.

Toutefois, l'étroitesse du pic dans la branche anodique de la courbe $I=f(E)$ et la faible valeur de l'intensité du courant I_M suggèrent qu'on se trouve au voisinage du domaine des concentrations où l'acier se passive naturellement.

En effet, si on effectue plusieurs essais on constate que dans certains cas le système est actif ($E_{\text{corr}} = -300\text{mV}$) et dans d'autres cas il est naturellement passif ($E_p = 0\text{mV}$).

Dans les solutions concentrées (18N et 24N) les courbes intensité-potentiel (5 et 6) correspondent à des systèmes présentant l'état de transition actif-passif. Les potentiels mesurés sur l'acier poli mécaniquement avant le tracé des courbes $I=f(E)$, se situent dans la région active (-295mV et -240mV).

L'intensité du courant I_M est légèrement inférieure à celle obtenue dans les solutions désaérées et normalement aérées.

L'accroissement de la teneur en oxygène dissous se

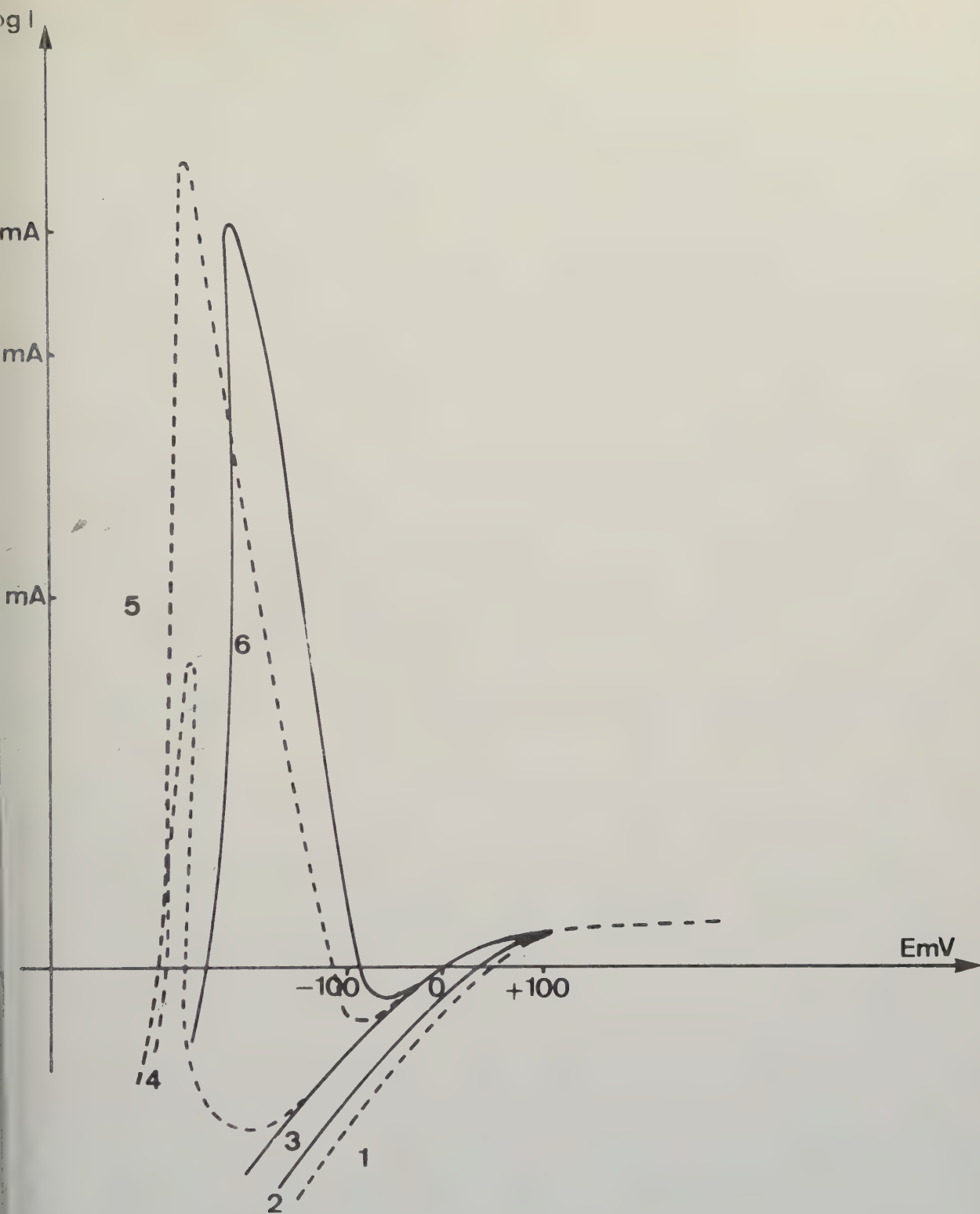


Figure 8 - Courbes globales $I = f(E)$ obtenues en milieu acide sulfurique saturé en oxygène.

(1) 1N, (2) 4N, (3) 9N, (4) 12N, (5) 18N, (6) 24N.

H ₂ SO ₄	1N	4N	9N	12N	18N	24N
E _{corr} mV/ECS	-	-	-	-300	-295	-240
E _p mV/ECS	+150	+30	0	-	-	-
E _M mV/ECS	-	-	-	-260	-260	-200
I _M	-	-	-	0,060mA	1,95mA	1,1mA
I _p	3μA	3μA	3μA	3μA	3μA	3μA

TABLEAU V

Valeurs des potentiels E_{corr}, E_p et E_M et des intensités des courants I_M et I_p dans les solutions H₂SO₄ saturées en oxygène.

manifeste donc quand la concentration du réactif est élevée, par l'existence de systèmes qui présentent l'état de transition actif-passif.

Conformément aux résultats obtenus dans les solutions désaérées et normalement aérées, la valeur de l'intensité du courant I_p n'est pas affectée par la présence d'un excès d'oxygène. La couche protectrice, lorsqu'elle est formée, protège uniformément l'alliage quelle que soit la concentration du réactif et quelle que soit la teneur en oxygène dissous.

4) Etude comparée de l'aptitude à la passivation de l'acier au molybdène et de celle d'un acier inoxydable du type 18-10.

La présence d'oxygène favorise, dans les solutions peu concentrées, la passivation de l'acier au molybdène dans le milieu sulfurique normalement aéré. Il nous a paru intéressant de voir quel est, dans les mêmes conditions expérimentales, le comportement d'un acier inoxydable du type 18% Cr, 10% Ni.

Toutefois, la présente recherche n'a pas fait l'objet d'une étude systématique du comportement des deux nuances d'aciers austénitiques dans les solutions acides. Nous nous sommes borné à effectuer quelques essais dans des solutions faiblement acides (0,1N) (courbes 1 et 1'), où l'acier au molybdène est naturellement passif et dans des solutions moyennement concentrées (9N) (courbes 2 et 2') où il est stable à l'état actif (figure 9 : 18-10 traits pleins, 18-12 Mo traits pointillés).

Dans le milieu très dilué (0,1N), la forme de la courbe globale (1) relative à l'acier inoxydable du type 18-10 correspond à un système qui présente l'état de transition actif-passif. La valeur du potentiel, mesuré avant le tracé de la courbe $I=f(E)$ se situe dans la région active ($E_{corr} = -330\text{mV}$).

L'acier contenant du molybdène est naturellement passif dans les solutions faiblement concentrées (courbe 1') et son potentiel se trouve dans la région passive ($E_p = 0\text{mV}$).

Dans les solutions moyennement concentrées, les courbes

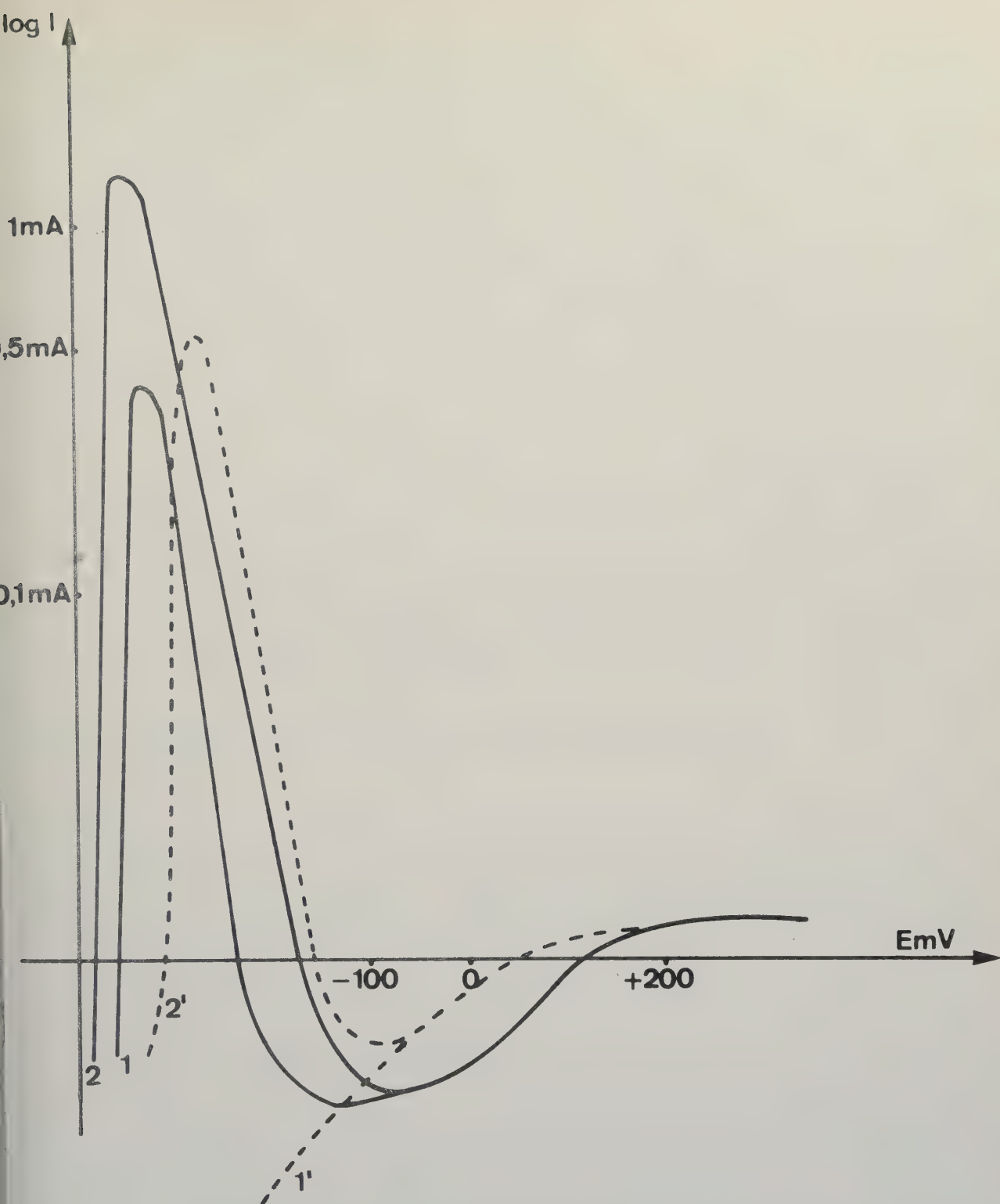


Figure 9 - Influence du molybdène sur la forme des courbes intensité-potentiel en milieu acide sulfurique aéré.

(1) 18-10, H_2SO_4 0,1N.

(2) 18-10, H_2SO_4 9N.

(1') 18-12-2,5, H_2SO_4 0,1N.

(2') 18-12-2,5, H_2SO_4 9N.

globales (2 et 2') relatives aux deux nuances d'acier correspondent à des systèmes qui présentent l'état de transition actif-passif. La valeur du potentiel de l'acier du type 18-10 (-395mV) et celle de l'acier au molybdène (-317mV) se situent dans la région active.

Toutefois l'aptitude à la passivation des deux aciers inoxydables est très différente. L'intensité du courant I_M correspondant au sommet du pic, est sept fois plus élevée dans le cas de l'acier du type 18-10 (3,5mA) que celle observée sur la courbe relative à l'acier au molybdène (0,50mA).

Cette brève étude comparative montre que l'addition du molybdène confère à l'acier inoxydable du type 18%Cr, 12% Ni, 2,5%Mn des propriétés passivantes non négligeables. Cependant, l'obtention de l'état naturellement passif ne peut se faire, dans le milieu sulfurique, qu'en présence d'oxygène dissous ou de tout autre oxydant dont le rôle est analogue à celui joué par l'oxygène.

III - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

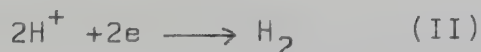
Pour interpréter le comportement de l'acier inoxydable au molybdène dans les solutions sulfuriques désaérées, normalement aérées et saturées par un barbotage d'oxygène, nous avons fait appel aux courbes élémentaires relatives aux réactions électrochimiques qui se produisent sur la surface de l'électrode.

1) Solutions désaérées.

Les seules réactions possibles dans le milieu acide désaéré par barbotage d'azote sont les suivantes :

L'oxydation de l'alliage qui s'accompagne du passage en solution d'ions métalliques (Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{2+}) . (I)

La réduction des protons qui s'effectue selon la réaction globale.



Les courbes élémentaires représentatives de ces différentes réactions ne sont pas directement accessibles à l'expérience

mais on peut prévoir leur forme et leur position relative de manière à ce qu'elles puissent rendre compte de la forme des courbes globales intensité-potentiel qui elles, sont accessibles à l'expérience.

D'après les courbes globales et les valeurs du potentiel de corrosion obtenues dans le milieu acide désaéré, on a représenté sur la figure 10 la forme et la position des courbes élémentaires quand la concentration du réactif varie.

L'expérience ayant montré que l'acier est susceptible de se passiver, les courbes élémentaires d'oxydation (I) présentent un pic d'intensité, plus ou moins élevé selon la réactivité du milieu.

L'acier étant actif dans les solutions acides désaérées, l'intersection du symétrique (traits pointillés) par rapport à l'axe des potentiels des courbes élémentaires de réduction (II) avec les courbes élémentaires d'oxydation, s'effectue en un seul point situé dans la région active.

Pour interpréter l'évolution du potentiel de corrosion qui varie tout d'abord, quand la concentration du réactif croît, vers des valeurs de plus en plus négatives pour ensuite augmenter vers des valeurs plus positives, il faut tenir compte du déplacement de la courbe élémentaire de réduction, selon le pH, d'une part, et de la modification de la forme de la courbe élémentaire anodique d'autre part.

Si la seule courbe de réduction intervenait, le potentiel E_{corr} devrait se déplacer régulièrement vers des potentiels plus nobles puisque la surtension de la réaction globale



est liée au pH par la relation

$$E = E_0 - 0,058\text{pH} + f(i)$$

La variation du potentiel de corrosion ne peut alors s'expliquer qu'en tenant compte de l'influence simultanée des courbes élémentaires cathodiques et anodiques. C'est pourquoi sur la figure 10 les courbes élémentaires de réduction se déplacent vers des potentiels plus positifs et la pente des courbes

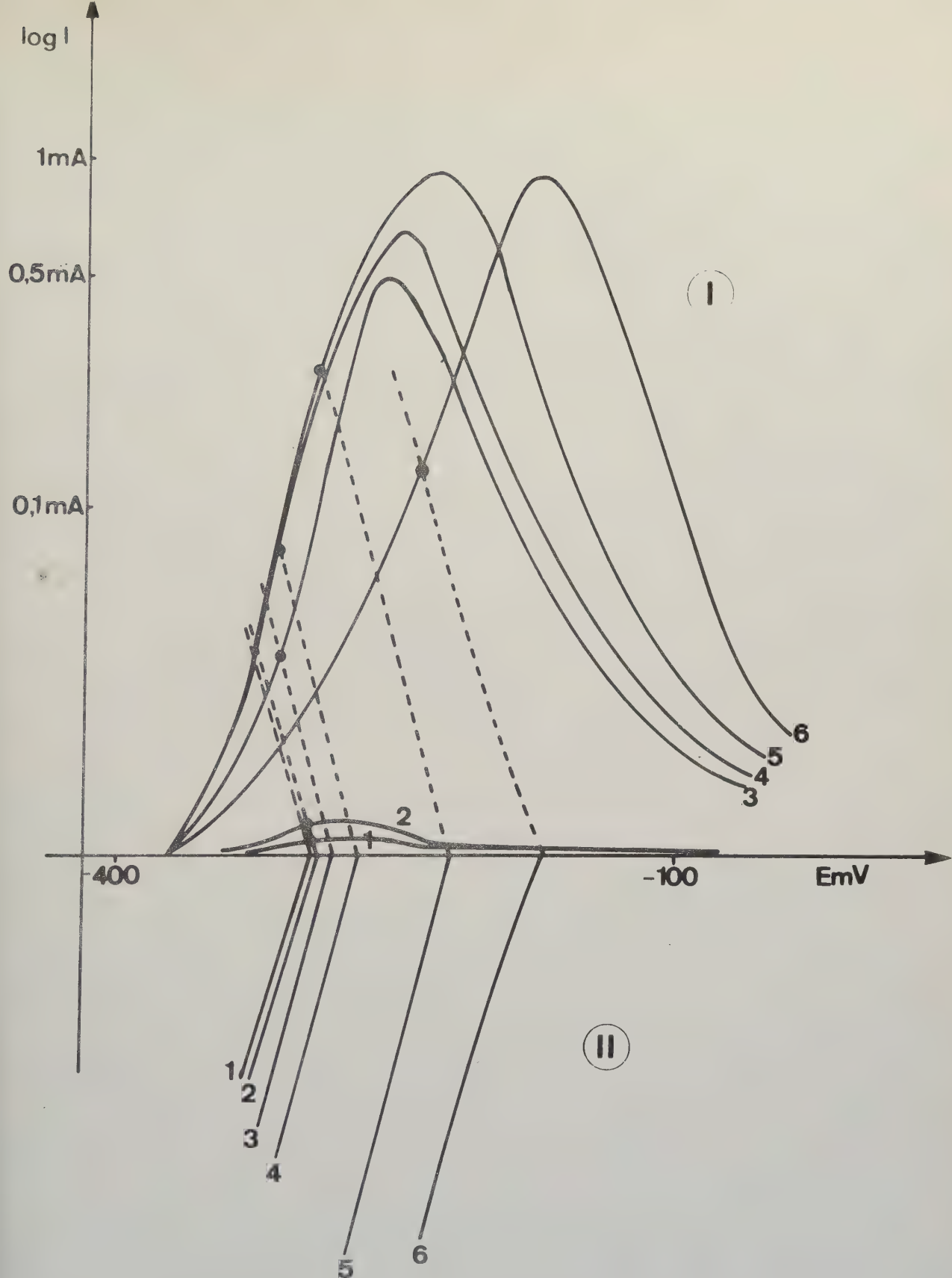


Figure 10 - Courbes élémentaires relatives à une électrode d'acier inoxydable au molybdène en milieu acide sulfurique désaéré.

(1) 1N, (2) 4N, (3) 9N, (4) 12N, (5) 18N, (6) 24N.

(I) Oxydation de l'acier

(II) Réduction de H^+

élémentaires d'oxydation change quand la concentration du réactif augmente.

Dans les solutions peu concentrées (1N et 4N) où la corrosion de l'acier est négligeable, la pente de la courbe anodique (1 et 2) est très faible.

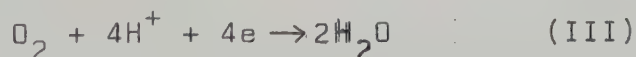
Lorsque la normalité des solutions croît (9N, 12N), la réactivité du milieu sulfurique désaéré augmente. La pente des courbes élémentaires d'oxydation (3 et 4) s'élève alors progressivement. Elle devient maximale (courbe 5) dans les solutions 18N qui sont plus agressives avant de diminuer dans les solutions concentrées (24N) où nous avons observé un ralentissement de la vitesse d'attaque de l'acier inoxydable.

Notre hypothèse quant à la modification de la forme des courbes élémentaires d'oxydation est en bon accord avec le déplacement du potentiel E_M vers des valeurs plus nobles lorsque la concentration du réactif est élevée (solution 24N).

2) Solutions contenant de l'oxygène.

La présence d'oxygène dissous dans les solutions acides est à l'origine d'une nouvelle réaction électrochimique qui se produit sur la surface de l'électrode simultanément avec les réactions déjà envisagées.

Pour interpréter les résultats obtenus expérimentalement, il faut maintenant considérer la réaction d'oxydation de l'alliage (I) et les réactions de réduction des ions H^+ (II) et de l'oxygène qui s'effectue selon la réaction globale.



La courbe globale $I=f(E)$ représente dans le milieu contenant de l'oxygène, la résultante de la courbe élémentaire d'oxydation de l'acier (I) et de la somme des courbes élémentaires cathodiques (II + III).

La figure 11 indique les positions relatives que doivent

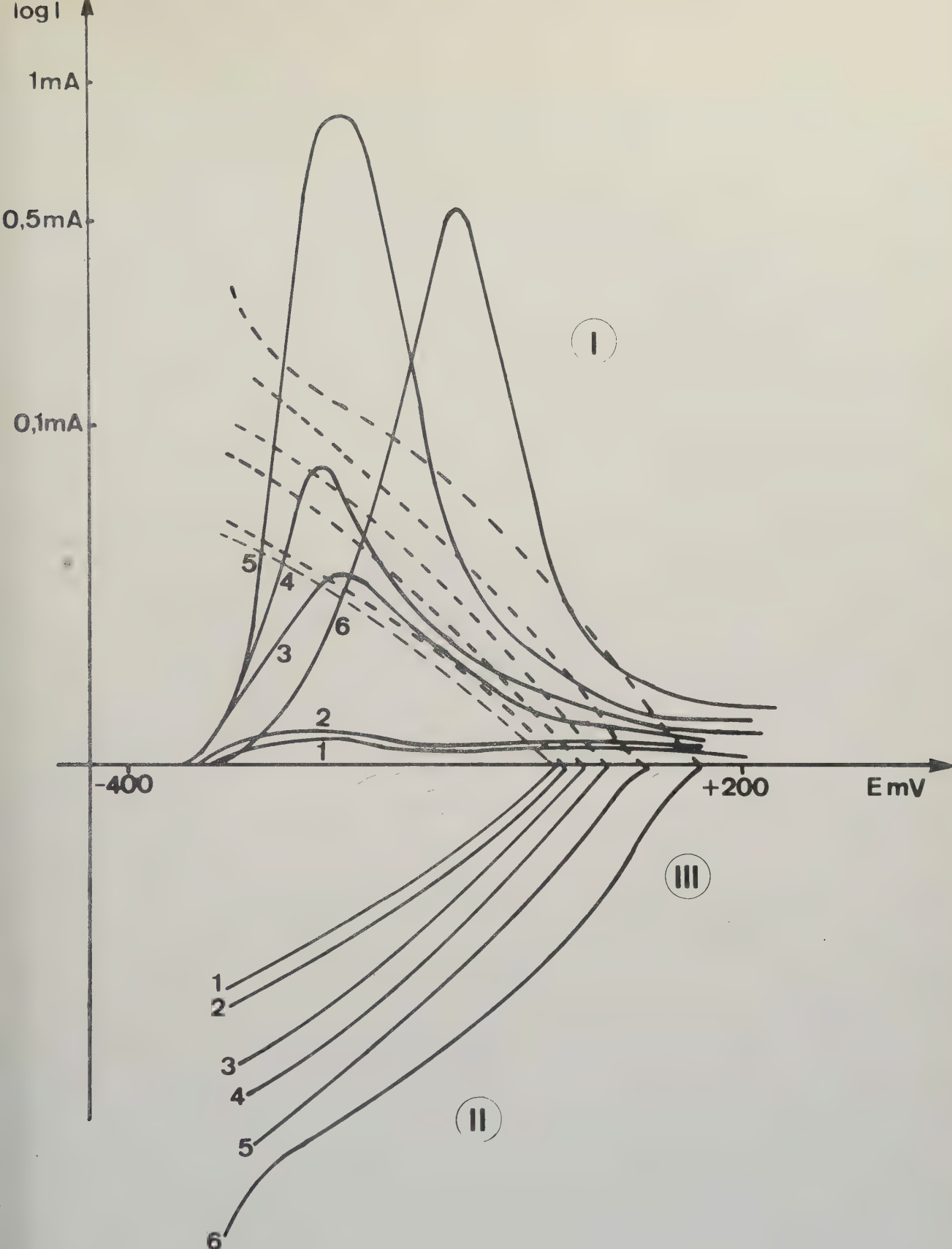


Figure 11 - Courbes élémentaires relatives à une électrode d'acier inoxydable au molybdène en milieu acide sulfurique saturé en oxygène.

(1) 1N, (2) 4N, (3) 9N, (4) 12N, (5) 18N, (6) 24N.

(I) Oxydation de l'acier

(II) Réduction de H^+

(III) Réduction de l'oxygène.

occuper les courbes élémentaires dans le cas des solutions acides saturées par barbotage d'oxygène.

Aux faibles et moyennes normalités (4N et 9N) le système étant naturellement passif, le symétrique de la somme des courbes cathodiques coupe la courbe anodique en un seul point situé dans la région passive. Dans ce cas c'est essentiellement la courbe représentative de la réduction de l'oxygène (III) qui intervient dans les processus électrochimiques. Le courant cathodique introduit par la réduction de l'oxygène est compensé par un courant anodique équivalent de façon à conserver l'équilibre électrochimique. Le courant anodique est alors suffisant pour créer la passivation totale de l'acier inoxyidable.

Dans les solutions plus concentrées (12N, 18N, 24N), les systèmes présentent l'état de transition actif-passif. Il faut alors envisager la position relative des courbes élémentaires (3, 4, 5) de manière à ce que l'intersection du symétrique de la somme des courbes cathodiques avec la courbe d'oxydation se fasse en trois points. La valeur de l'intensité du courant anodique, qui est équilibré électrochimiquement par la réduction de l'oxygène dissous, n'est pas suffisamment élevée pour permettre l'obtention de l'état passif.

L'intensité du courant anodique qui est à l'origine de la passivation de l'acier dépend de la teneur en oxygène dissous dans les solutions. C'est pourquoi le domaine de passivité stable obtenu dans les solutions saturées en oxygène est plus étendu que celui observé dans le milieu sulfurique normalement aéré. Sur la figure 12 nous avons représenté la forme et les positions relatives des courbes élémentaires dans les solutions acides 9N désaérées, normalement aérées et saturées en oxygène afin de montrer comment se manifeste l'influence progressive de l'oxygène dissous.

Dans les solutions désaérées, le système étant actif à l'état stable, l'intersection des courbes s'effectue en un seul point I_1 situé dans la région active.

Dans les solutions normalement aérées, le système

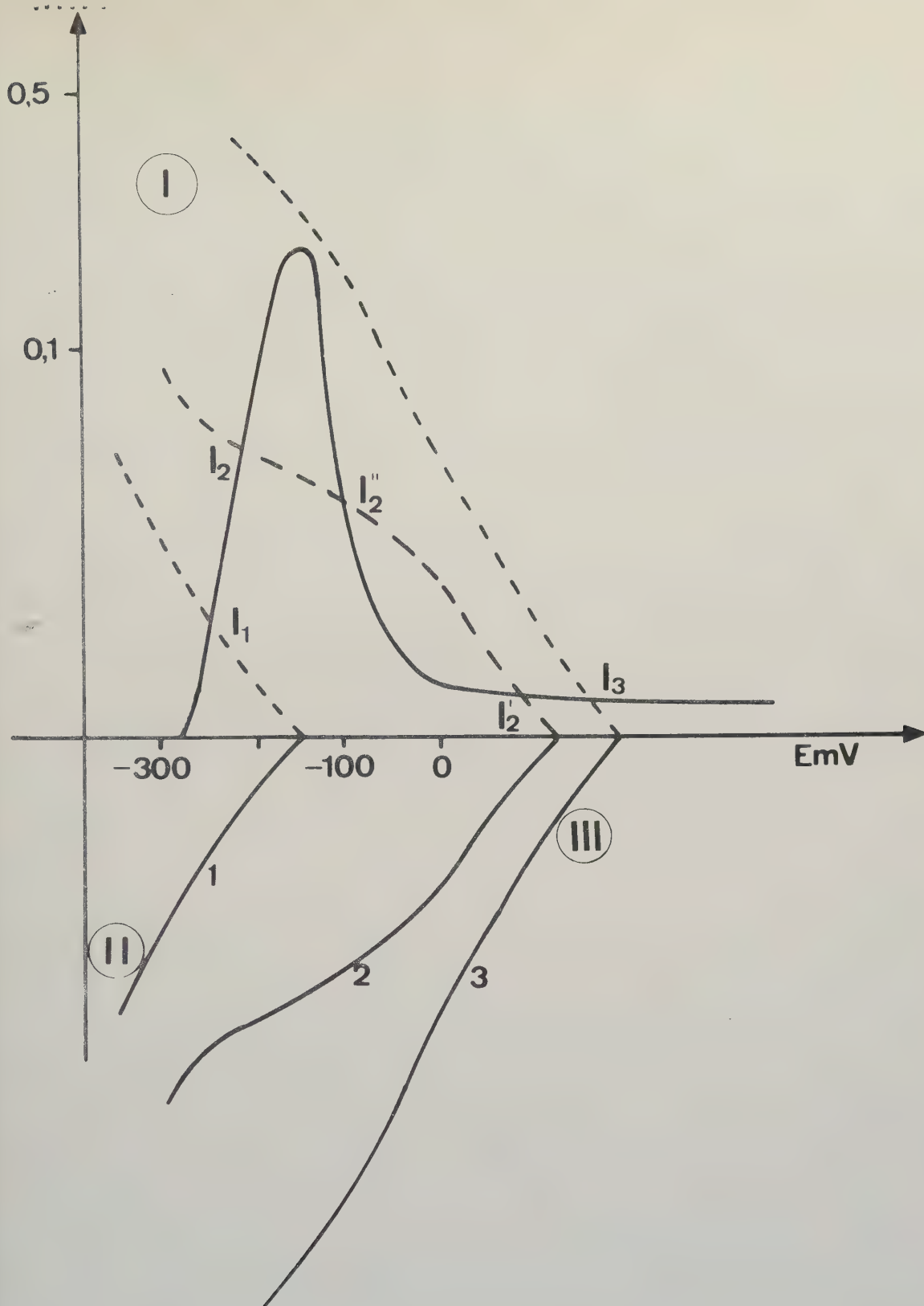


Figure 12 - Influence de la teneur en oxygène dissous sur la position des courbes élémentaires relatives à une électrode en acier inoxydable au molybdène en milieu acide sulfurique 9N .

- (1) Solution désaérée, (2) Solution aérée, (3) Solution saturée en oxygène.
 (I) Oxydation de l'acier,
 (II) Réduction de H^+ .
 (III) Réduction de l'oxygène.

présente l'état de transition actif-passif. La symétrique de la courbe cathodique coupe la courbe anodique en trois points I_2 , I'_2 , I''_2 .

Quand la solution est saturée par barbotage d'oxygène, le système étant naturellement passif, l'intersection des courbes a lieu en un seul point I_3 situé dans le domaine passif.

IV - JUSTIFICATION DU ROLE JOUE PAR L'OXYGENE DISSOUS.

1) Addition d'un oxydant.

Dans notre hypothèse, le rôle essentiel attribué à l'oxygène dissous est celui d'un oxydant capable de se réduire selon la réaction (III). Le courant cathodique introduit par cette réaction est compensé électrochimiquement par un courant anodique équivalent qui est à l'origine de la formation de la couche protectrice quand les solutions acides ne sont pas trop concentrées.

Afin de vérifier l'exactitude de notre interprétation nous avons effectué quelques essais en utilisant des solutions contenant des ions oxydants Fe^{3+} susceptibles de se réduire aisément (24, 25).

Les expériences ont été faites dans des solutions 12N désaérées par barbotage d'azote. L'addition des ions Fe^{3+} est réalisée sous forme de sulfate ferrique de manière à éviter la présence d'anions étrangers auxquels on pourrait éventuellement attribuer les modifications observées sur le comportement de l'acier inoxydable.

Quand la concentration des ions ferriques est faible ($10^{-3}M$) l'allure de la courbe globale correspond à celle d'un système présentant l'état de transition actif-passif et la valeur du potentiel de corrosion (-320mV) se situe dans la région active.

Lorsque la teneur en ions Fe^{3+} est plus élevée ($10^{-2}M$), le potentiel mesuré expérimentalement est très noble (+480mV) et la forme de la courbe $I=f(E)$ indique que le système est naturellement passif.

Si on fait appel aux courbes élémentaires pour interpré-

ter les résultats obtenus dans les solutions contenant des ions ferriques, il faut tenir compte de la réaction de réduction.



dont la valeur du potentiel standard E_0 est de +520mV. C'est ce qui explique que la valeur du potentiel E_p est très positive (+480mV).

La figure 13 représente les positions relatives des courbes élémentaires dans les solutions sulfuriques contenant des ions ferriques.

Quand la teneur en ions Fe^{3+} est faible (10^{-3}M), le système présente l'état de transition actif-passif. Le symétrique de la courbe élémentaire cathodique coupe la courbe d'oxydation (I) en trois points. Si on utilise des solutions plus concentrées en ions ferriques (10^{-2}M et $2,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$), les systèmes sont naturellement passifs. Le symétrique des courbes de réduction (2 et 3) coupe la courbe anodique (I) représentative de l'oxydation de l'acier en un seul point situé dans le domaine passif.

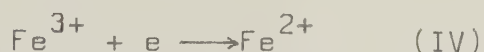
Le comportement de l'acier au molybdène dans les solutions sulfuriques additionnées d'ions Fe^{3+} s'avère être analogue à celui observé dans le milieu acide contenant de l'oxygène dissous. Les résultats ainsi obtenus confirment la théorie émise quant au rôle joué par l'oxygène dissous sur l'aptitude à la passivation de l'acier inoxydable du type 18% Cr, 12% Ni, 2,5% Mo dans le milieu sulfurique.

2) Etude de la stabilité de la passivation.

L'utilisation des couples galvaniques zinc-acier et platine-acier créés par le simple contact des deux électrodes dans la solution acide permet, ainsi que nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, de porter l'éprouvette d'acier soit dans la région active soit dans le domaine passif.

Nous avons essayé de voir dans quelle mesure les potentiels

ter les résultats obtenus dans les solutions contenant des ions ferriques, il faut tenir compte de la réaction de réduction.



dont la valeur du potentiel standard E_0 est de +520mV. C'est ce qui explique que la valeur du potentiel E_p est très positive (+480mV).

La figure 13 représente les positions relatives des courbes élémentaires dans les solutions sulfuriques contenant des ions ferriques.

Quand la teneur en ions Fe^{3+} est faible (10^{-3}M), le système présente l'état de transition actif-passif. Le symétrique de la courbe élémentaire cathodique coupe la courbe d'oxydation (I) en trois points. Si on utilise des solutions plus concentrées en ions ferriques (10^{-2}M et $2,5 \cdot 10^{-1}\text{M}$), les systèmes sont naturellement passifs. Le symétrique des courbes de réduction (2 et 3) coupe la courbe anodique (I) représentative de l'oxydation de l'acier en un seul point situé dans le domaine passif.

Le comportement de l'acier au molybdène dans les solutions sulfuriques additionnées d'ions Fe^{3+} s'avère être analogue à celui observé dans le milieu acide contenant de l'oxygène dissous. Les résultats ainsi obtenus confirment la théorie émise quant au rôle joué par l'oxygène dissous sur l'aptitude à la passivation de l'acier inoxydable du type 18% Cr, 12% Ni, 2,5% Mo dans le milieu sulfurique.

2) Etude de la stabilité de la passivation.

L'utilisation des couples galvaniques zinc-acier et platine-acier créés par le simple contact des deux électrodes dans la solution acide permet, ainsi que nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, de porter l'éprouvette d'acier soit dans la région active soit dans le domaine passif.

Nous avons essayé de voir dans quelle mesure les potentiels

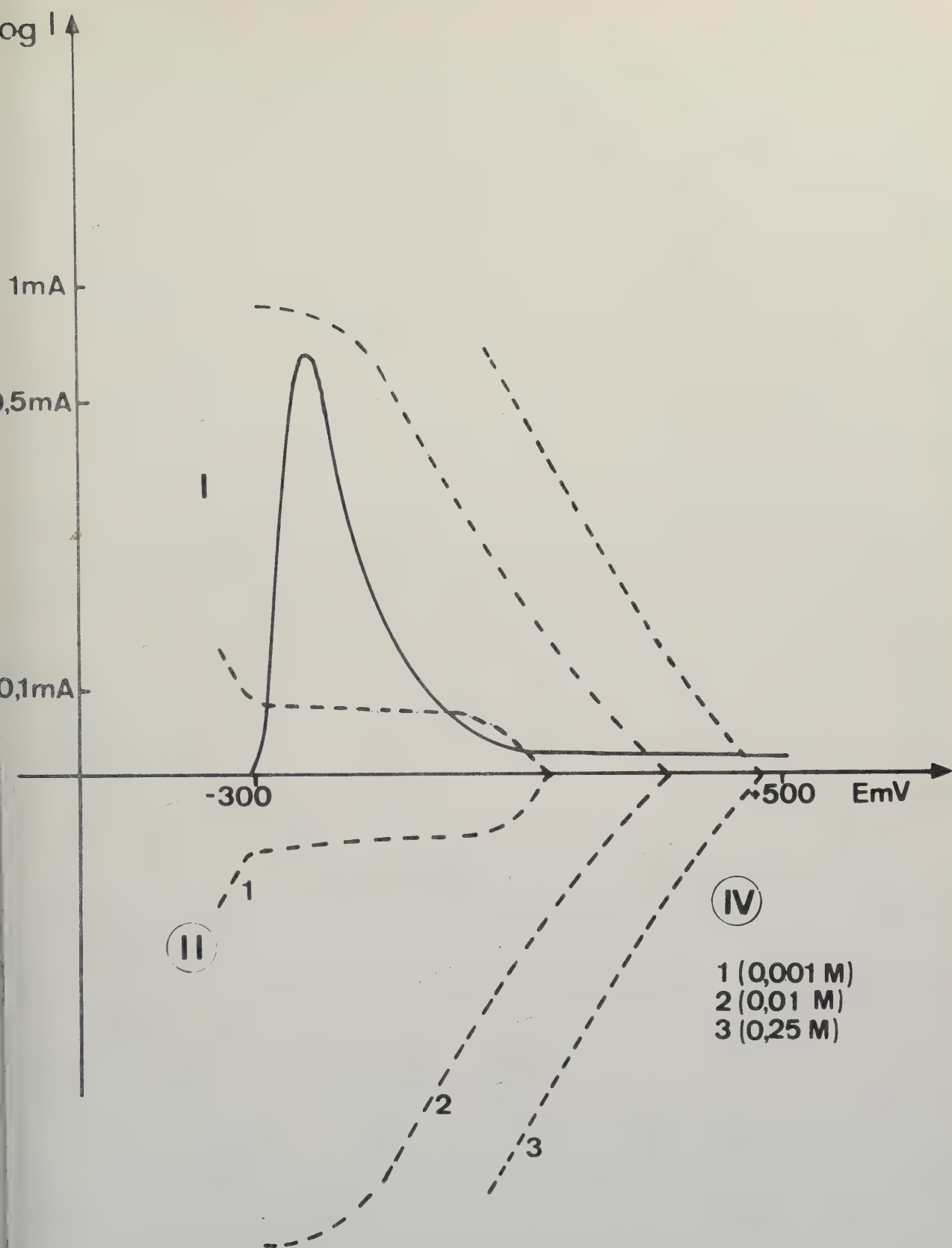


Figure 13 - Courbes élémentaires relatives à une électrode d'acier inoxydable du type 18-12-2,5 en milieu acide sulfurique 12N désaéré contenant des ions Fe^{3+} .

(I) Oxydation de l'acier, (II) Réduction de H^+
 (IV) Réduction des ions Fe^{3+} .

actifs et passifs, obtenus à la suite du couplage de l'acier, étaient stables ou instables selon la constitution du milieu réactionnel utilisé. Les expériences ont été faites dans les solutions contenant soit des ions ferriques soit de l'oxygène dissous afin de montrer que le rôle joué par les deux espèces oxydées est tout à fait analogue.

a) Passivité instable.

La passivité est instable quand les solutions ne contiennent aucune espèce oxydée susceptible de se réduire.

L'expérience suivante a été réalisée dans une solution acide 12N désaérée par barbotage d'azote.

On polarise anodiquement une éprouvette d'acier inoxydable au molybdène en lui imposant un potentiel qui se situe dans la région passive (+200mV). Quand on arrête la polarisation, le potentiel de l'acier décroît lentement vers des valeurs plus négatives pour finalement se stabiliser à la valeur correspondant au potentiel de corrosion (-320mV). Si après avoir oxydé anodiquement l'échantillon on le touche avec la baguette de zinc, le potentiel chute immédiatement dans la région active (-320mV). Partant de l'état actif, si on met en contact l'électrode de platine avec l'acier, le potentiel s'anoblit (+220mV) pour retourner ensuite à l'état actif dès qu'on cesse le couplage des deux métaux.

Quelle que soit la méthode utilisée pour passiver l'échantillon, l'acier se trouve toujours actif à l'état stable dans les solutions acides désaérées.

b) Passivité stable.

Dans la solution 12N désaérée contenant des ions Fe^{3+} (10^{-1}M), le potentiel de l'acier est naturellement passif (+450mV). Si on touche l'éprouvette avec l'électrode de zinc, le potentiel évolue vers les valeurs actives (-300mV) mais dès qu'on cesse le contact, le potentiel redevient passif (+200mV) pour évoluer plus lentement vers le potentiel stable (+450mV).

Les mêmes phénomènes s'observent dans la solution 9N saturée par un barbotage d'oxygène et dans les solutions 3N

normalement aérées. Les cinétiques sont toutefois moins rapides qu'avec les solutions additionnées d'ions ferriques. Dans ces conditions, l'acier est autopassif.

c) La passivité est métastable.

La passivité est métastable quand le système présente l'état de transition actif-passif précédemment défini.

L'expérience suivante a été faite dans la solution 12N désaérée contenant des ions Fe^{3+} (10^{-3}M).

On effectue tout d'abord une polarisation anodique de l'éprouvette à l'aide du potentiostat, puis on touche l'électrode ainsi passivée (+180mV) avec la baguette de zinc. Le potentiel de l'acier chute rapidement dans la région active (-320mV) et demeure stable à ce potentiel même si on retire l'électrode de zinc.

L'électrode activée est ensuite mise en contact avec le fil de platine. Le potentiel croît lentement vers des valeurs de plus en plus nobles (-200mV) pour atteindre brusquement des valeurs positives (+300mV). Quand on enlève l'électrode de platine, la valeur du potentiel se stabilise à +180mV.

Dans les solutions 12N saturées en oxygène et dans les solutions 6N normalement aérées où les systèmes présentent l'état de transition actif-passif, on peut dépassiver et passiver alternativement l'acier en utilisant les électrodes de zinc et de platine. Les variations du potentiel sont toutefois plus lentes à observer que dans les solutions contenant les ions Fe^{3+} .

CONCLUSIONS.

L'étude du comportement de l'acier au molybdène dans le milieu sulfurique nous a permis de montrer le rôle joué par l'oxygène dissous sur l'aptitude à la passivation de l'acier.

Généralement considéré comme un accélérateur de la corrosion, l'oxygène, dans le cas présent, se comporte parfois comme un agent oxydant susceptible de favoriser la passivation.

En particulier, si la normalité des solutions n'excède pas 4,5N dans le milieu normalement aéré et 12N dans le milieu

saturé en oxygène, l'acier se passive spontanément.

Le mode d'action de l'oxygène dissous dans les solutions sur la formation de la couche passive peut-être confirmé en utilisant un autre agent oxydant, l'ion Fe^{3+} par exemple, susceptible de se réduire aisément. Les résultats obtenus dans des solutions contenant des ions ferriques sont alors tout à fait analogues à ceux observés en présence d'oxygène dissous.

On a pu constater par une étude comparative du comportement de l'acier au molybdène avec celui d'un acier classique du type 18-10, l'influence bénéfique du molybdène sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables dans le milieu sulfurique. Nos résultats ne permettent pas, cependant, d'apporter un éclaircissement supplémentaire sur le mode d'action de cet élément qui est encore fortement controversé. En effet, si l'on s'en réfère à la bibliographie, on s'aperçoit que certains auteurs ⁽²⁶⁾ attribuent l'effet favorable du molybdène à son pouvoir catalytique dans la réaction d'oxydation du Cr (II) en Cr (III) en milieu acide. D'autres, au contraire, pensent que le radical MoO_4 est à l'origine de la formation d'hétéropolyacides peu hydrolysables dans la pellicule d'oxydes. La présence des hétéropolyacides consoliderait la couche protectrice ⁽²⁷⁾.

L'addition du molybdène, bien qu'elle améliore considérablement la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable, ne suffit pas à le rendre autopassif dans le milieu sulfurique. Pour obtenir spontanément l'état passif dans ce milieu, il faut que le pouvoir oxydant de la solution, qui dépend de la teneur en oxygène dissous ou en ions électroréductibles comme Fe^{3+} , soit suffisamment élevé.

CHAPITRE III

DE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DU NIOBIUM DANS LES SOLUTIONS
ACIDES ET ALCALINES

Si les propriétés chimiques du niobium sont assez bien connues, et en particulier son aptitude à l'oxydation aux températures élevées, les renseignements que l'on possède sur ses propriétés électrochimiques sont pauvres. La bibliographie fait bien état de la faible réactivité du niobium en milieu acide, à l'exception toutefois de l'acide fluorhydrique (28, 29, 30, 31), et d'une susceptibilité plus grande en milieu alcalin (32, 33, 34, 35). Mais il s'agit le plus souvent de résultats assez fragmentaires et d'un caractère très qualitatif.

Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'étudier quelques propriétés électrochimiques du niobium dans des solutions acides et dans des solutions alcalines en essayant de voir quelle est l'influence de l'oxygène dissous.

La première partie de notre recherche a été consacrée à la mise au point d'un bain de polissage électrolytique afin de pouvoir obtenir un état de surface bien défini et susceptible de permettre un examen au microscope métallographique.

Dans la seconde partie, nous avons étudié le comportement du niobium dans quelques solutions acides diluées et concentrées.

La dernière partie de ce travail a fait l'objet de l'étude du comportement électrochimique du niobium dans des solutions de soude. Parallèlement aux mesures électrochimiques, nous avons effectué quelques observations au microscope optique afin de voir comment se manifeste l'attaque du métal en fonction du potentiel qui lui est imposé. Enfin, nous avons tenté, en utilisant la diffraction des rayons X, d'analyser la nature des produits de

corrosion obtenus dans les solutions alcalines désaérées et saturées en oxygène.

I - POLISSAGE ELECTROLYTIQUE DU NIOBIUM.

La première difficulté que nous avons rencontrée a été le polissage électrolytique du métal. Nous avons donc tout d'abord cherché à mettre au point une méthode de polissage conduisant à un état de surface bien défini et reproductible.

1) Conditions opératoires.

Etant donné la grande résistance chimique du niobium, il semble bien qu'il faille utiliser un bain d'acide fluorhydrique pour obtenir un polissage électrolytique de ce métal. Cependant, il est nécessaire d'ajouter au bain d'autres acides qui ont pour effet de ralentir l'action de l'acide fluorhydrique qui est brutale et irrégulière (36, 37, 38).

Nous avons employé l'acide sulfurique et l'acide lactique dont l'utilisation avait déjà été préconisée (39).

L'analyse du métal utilisé pour la mise au point du polissage électrolytique est reproduite dans le tableau VI. Il s'agit de niobium de haute pureté, préparé dans un four à bombardement électronique. Le métal est ensuite laminé à la température ambiante et recuit.

La cellule utilisée pour le tracé des courbes $I=f(V)$ est constituée par un bécher en polyéthylène et la cathode est en graphite.

La différence de potentiel est appliquée entre l'éprouvette de niobium et l'électrode de graphite à l'aide d'un potentiostat. En effet, seule l'utilisation d'une tension régulée nous a permis d'obtenir un polissage convenable.

La lecture de l'intensité du courant correspondant aux différences de potentiel appliquées entre les deux électrodes se fait directement sur l'ampèremètre incorporé au potentiostat.

Ta	$20. \cdot 10^{-6}$
C	$40. \cdot 10^{-6}$
N ₂	$40. \cdot 10^{-6}$
Cr+Ni+Fe	$20. \cdot 10^{-6}$
Si	$20. \cdot 10^{-6}$
W	$20. \cdot 10^{-6}$
Mo	$20. \cdot 10^{-6}$
O ₂	$20. \cdot 10^{-6}$

TABLEAU VI

Analyse des échantillons de niobium UGINE-KUHLMANN

2) Mise au point du bain de polissage.

La figure 14 représente les courbes intensité-potentiel obtenues dans les acides purs, d'une part, et dans les mélanges binaires à base d'acide fluorhydrique, d'autre part. L'attaque du métal qui est très rapide dans l'acide fluorhydrique (courbe 1) où la densité du courant s'élève à $1,5 \text{ A/cm}^2$ pour une tension de 4 volts, est pratiquement nulle dans l'acide sulfurique (courbe 2) et l'acide lactique (courbe 3) où la densité de courant pour la même tension est de l'ordre de $1 \mu\text{A/cm}^2$.

L'addition d'acide sulfurique à l'acide fluorhydrique (courbe 4) diminue la réactivité du bain mais on observe toujours une attaque à la fois généralisée et intergranulaire du niobium.

L'acide lactique (courbe 5) est un modérateur plus actif que l'acide sulfurique mais il ne permet pas d'obtenir un polissage convenable de la surface du métal qui présente encore l'attaque généralisée et intergranulaire.

Nos essais ont alors porté sur le mélange des trois acides. Les courbes $I=f(V)$ présentent, quand on utilise le mélange ternaire, un palier d'intensité dans un petit intervalle de potentiels, et c'est avec un bain contenant 28% HF, 36% H_2SO_4 et 36% $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ que nous avons obtenu les meilleurs résultats.

La qualité du polissage dépend également de la température du bain. En effet, si dans un intervalle de températures allant de 30°C à 75°C les courbes $I=f(V)$ présentent toutes un palier légèrement incliné (figure 15), le polissage électrolytique du niobium n'est obtenu que si la température du bain est voisine de 38°C . A une température supérieure, l'intensité du courant correspondant au palier qui peut atteindre $0,8 \text{ A/cm}^2$ conduit à une attaque du métal et, à une température inférieure, le métal s'oxyde fortement.

Les conditions de polissage que nous proposons sont les suivantes :

Tension 5,5 volts, température 38°C , durée de polissage 4 à 5 minutes, agitation assez rapide pendant toute la durée du polissage. La densité du courant est alors d'environ $0,45 \text{ A/cm}^2$

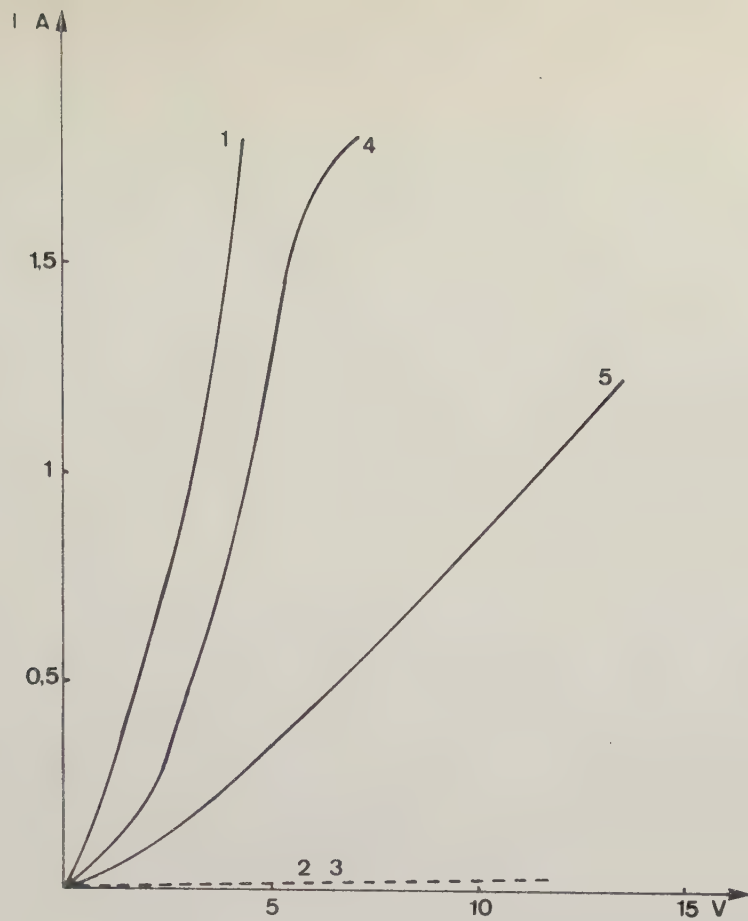


Figure 14 - Courbes intensité-potentiel : (1) HF pur
 (2) H_2SO_4 pur, (3) $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ pur,
 (4) HF 40%, H_2SO_4 60%, (5) HF 40% $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$ 60%.

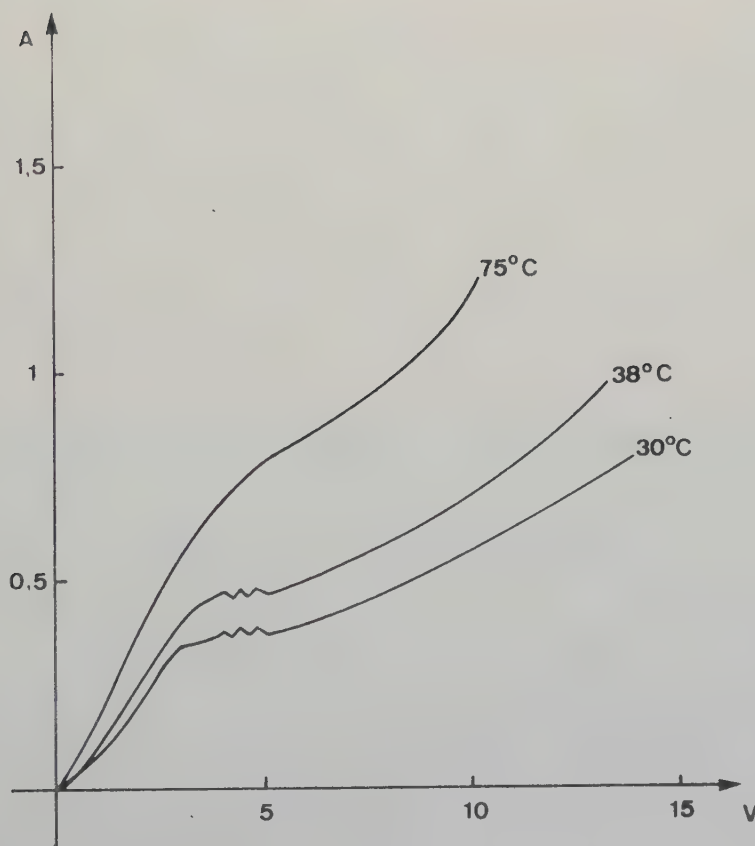


Figure 15- Influence de la température sur la forme des courbes $I = f(V)$.

si les réactifs sont très purs. Dans le cas contraire, on n'obtient un bon polissage que si la densité du courant est plus élevée, environ $0,8 \text{ A/cm}^2$, la tension atteignant alors 6 - 7 volts.

L'état de surface initial joue un rôle important. Les meilleurs résultats sont obtenus si un polissage mécanique préalable a été effectué avec un papier fin, 000 ou 600 par exemple. Toutefois, il n'y a pas lieu d'utiliser des méthodes plus fines comme le polissage à l'alumine ou au diamant.

On peut mettre à profit l'existence d'oscillations au début du palier d'intensité pour effectuer une attaque électrochimique permettant la mise en évidence des joints de grains du métal. Il suffit de porter l'échantillon, préalablement poli électrolytiquement, à un potentiel se situant dans la région des oscillations.

La micrographie (figure 16) montre l'aspect du niobium poli électrolytiquement et porté à un potentiel de 4,5 V pendant 30 secondes.

Le bain de polissage que nous avons utilisé est susceptible de subir un vieillissement. On peut l'employer pendant deux heures après sa préparation à la condition de le maintenir à une température proche de 38°C . Toutefois, pendant ce laps de temps, la tension et la densité de courant doivent être modifiées progressivement et portées vers des valeurs plus élevées.

Les conditions de polissage que nous avons définies sont valables pour le métal recuit ou écroui et ne semblent pas sensibles à sa pureté.

II - ETUDE ELECTROCHIMIQUE DU NIOBIUM EN MILIEU ACIDE. (40)

1) Conditions expérimentales.

Le métal utilisé est du niobium de haute pureté préparé par fusion dans un four à bombardement électronique, laminé à la température ambiante puis recuit pendant une demi-heure à 950°C sous un vide de 10^{-6} Torr et dont l'analyse a été donnée au paragraphe précédent.

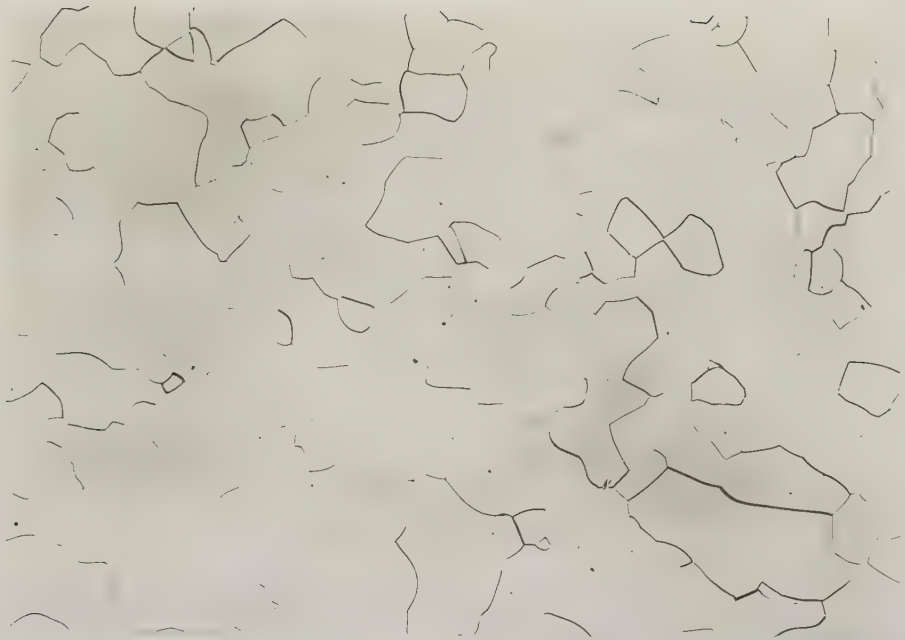


Figure 16 : G x 80 - Niobium poli électrolytiquement et attaqué
30 secondes dans le bain de polissage sous une ten-
sion de 4,5 Volts.

Les méthodes électrochimiques employées sont : la mesure du potentiel pris par l'échantillon dans les solutions et le tracé des courbes potentio-cinétiques.

Les valeurs du potentiel sont mesurées par rapport à l'électrode au calomel saturé et la vitesse du déroulement des potentiels imposés à l'électrode de niobium pour le tracé des courbes $I=f(E)$ est de 500mV/ heure.

Les éprouvettes sont polies électrolytiquement dans les conditions que nous avons définies avant d'être plongées dans les solutions. Celles-ci sont constamment agitées afin de diminuer la polarisation de concentration et maintenues à une température constante que nous avons fixée à 23°C.

Dans le milieu acide désaéré, le potentiel pris par l'échantillon se stabilise après une immersion d'au moins 48 heures. Pour éviter l'évaporation, on recouvre la solution désaérée, après avoir introduit l'éprouvette de métal dans la cellule, d'une couche d'huile de vaseline. Cette dernière adhère parfaitement aux bords de la cellule et empêche la diffusion de l'oxygène provenant de l'air.

2) Comportement électrochimique du niobium dans le milieu acide désaéré.

L'étude électrochimique du niobium dans le milieu acide désaéré a été effectuée dans des solutions d'acides sulfurique, nitrique, chlorhydrique, acétique et lactique.

Les principales grandeurs caractéristiques déterminées à partir des mesures électrochimiques sont rassemblées dans le tableau VII.

Le potentiel E_p est le potentiel stable, mesuré avant le tracé des courbes $I=f(E)$; le potentiel E_0 correspond à l'intensité de courant nulle sur la courbe globale intensité-potentiel et I_p est l'intensité du courant correspondant au palier de passivation.

La valeur du potentiel E_p est une valeur moyenne obtenue

Acides		E_p mV/ECS	E_o mV/ECS	I_p μ A
H ₂ SO ₄	1N	-120	-140	1,5
H ₂ SO ₄	36N	- 90	-130	1,5
H Cl	1N	-250	-260	1,5
H Cl	11,5N	-270	-280	1,8
H NO ₃	1N	-180	-180	2
H NO ₃	12N	-180	-170	3
CH ₃ - COOH		+ 11	- 40	0,8
Acide lactique		-250	-220	0,8

TABLEAU VII

Valeurs des potentiels E_p et E_o et de l'intensité du courant I_p dans les différents acides utilisés.

après plusieurs essais. Les écarts maximaux enregistrés atteignent 50mV environ. Dans le paragraphe relatif à la discussion des résultats, nous proposerons une interprétation à ce manque de reproductibilité qui peut paraître élevé.

L'allure de la courbe indiquant l'évolution du potentiel en fonction du temps depuis l'immersion du métal jusqu'à l'obtention de l'état stationnaire est la même quelque soit l'acide utilisé et quelle que soit la concentration du réactif. La figure 17 représente l'évolution du potentiel au cours du temps pour un échantillon plongé dans une solution d'acide sulfurique normale. Le potentiel qui, à l'immersion, est de -400mV, valeur généralement obtenue dans les diverses solutions acides que nous avons employées, se déplace vers des valeurs de plus en plus positives pour finalement se stabiliser à -120mV. La plus grande partie de la variation du potentiel intervient pendant les 24 premières heures, puis l'évolution se ralentit progressivement jusqu'à la valeur stable E_p . La forme de cette courbe montre que le métal se recouvre d'une couche passive dans le milieu acide désaéré et que le potentiel stable pris par l'échantillon correspond alors à un potentiel passif.

La forme des courbes globales intensité-potentiel obtenues après la stabilisation du potentiel est indiquée sur la figure 18. Ces courbes correspondent à des systèmes qui sont naturellement passifs, quel que soit l'acide utilisé, puisqu'on atteint directement, dans la partie anodique des courbes, le palier de passivation. On observe parfois un pic dans la branche anodique de la courbe $I=f(E)$ qui précède le palier de passivation (figure 18, courbe 2). Etant donné que le potentiel stable de l'échantillon se situe toujours dans la région passive, on ne peut pas attribuer l'existence de ce pic au passage de l'état actif à l'état passif comme dans le cas des aciers inoxydables, mais plutôt à une variation irrégulière du potentiel imposé.

La très faible valeur de l'intensité du courant I_p correspondant au palier de passivation, montre que le film, formé naturellement dans le milieu, confère au métal une résistance remarquable à l'attaque acide.

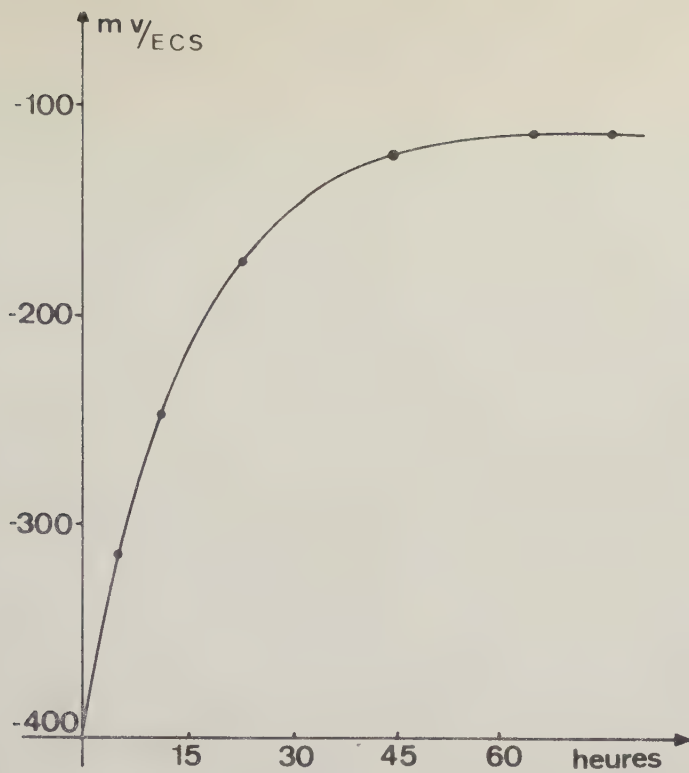


Figure 17 - Courbe potentiel-temps d'un échantillon de niobium dans la solution H_2SO_4 1N désaérée.

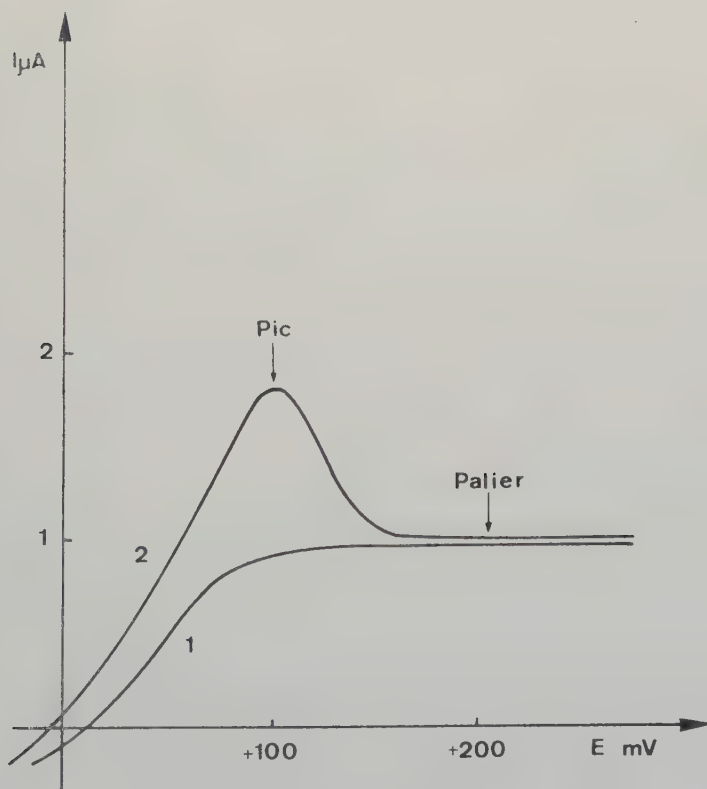


Figure 18 - Aspect des courbes intensité-potentiél obtenues dans les différents acides utilisés.
 (1) Courbe sans pic. (2) Courbe présentant un pic.

Le film dû soit à l'adsorption d'ions provenant de la solution, soit à la formation d'un composé pouvant être un oxyde^(29 30) est invisible au microscope optique.

Lorsqu'un échantillon a été polarisé anodiquement, si on cesse de lui imposer un potentiel dans la région anodique, on constate que son potentiel propre revient à une valeur voisine du potentiel E_p . Le temps nécessaire pour atteindre le potentiel E_p semble dépendre de la valeur du potentiel anodique auquel l'échantillon a été porté. Par exemple, après avoir polarisé anodiquement un échantillon de niobium, jusqu'à + 1000mV dans l'acide sulfurique normal, on atteint le potentiel initial E_p après 16 heures. Il a fallu 72 heures pour obtenir le même résultat avec un échantillon ayant été polarisé à un potentiel de +3300mV.

L'évolution du potentiel qui retourne à sa valeur primitive semblerait indiquer que le film formé pendant la polarisation anodique se dissout dans la solution acide quand on cesse de lui imposer ce potentiel.

Pour essayer de vérifier cette hypothèse, dans une première expérience nous avons polarisé anodiquement un échantillon jusqu'à un potentiel de +700mV (figure 19, courbe 1), puis lorsque le potentiel est revenu à sa valeur initiale E_p , nous avons tracé la courbe globale relative à ce même échantillon (figure 19, courbe 2). L'allure de la courbe $I=f(E)$, indique qu'en réalité, le film formé au cours de la polarisation anodique précédente existe encore sur la surface du métal puisque l'intensité du courant I_p devient pratiquement nulle.

Si on polit alors électrolytiquement l'échantillon et si on trace la courbe globale, on obtient la même courbe que celle observée lors de la première polarisation (courbe 1). La polarisation anodique imposée à l'éprouvette a donc modifié l'état de surface du métal.

Etant donné que le potentiel stable conserve la même valeur après polarisation on peut penser que l'effet de la polarisation anodique se traduit soit par une augmentation de l'épaisseur de la couche, soit par le colmatage du film déjà formé.

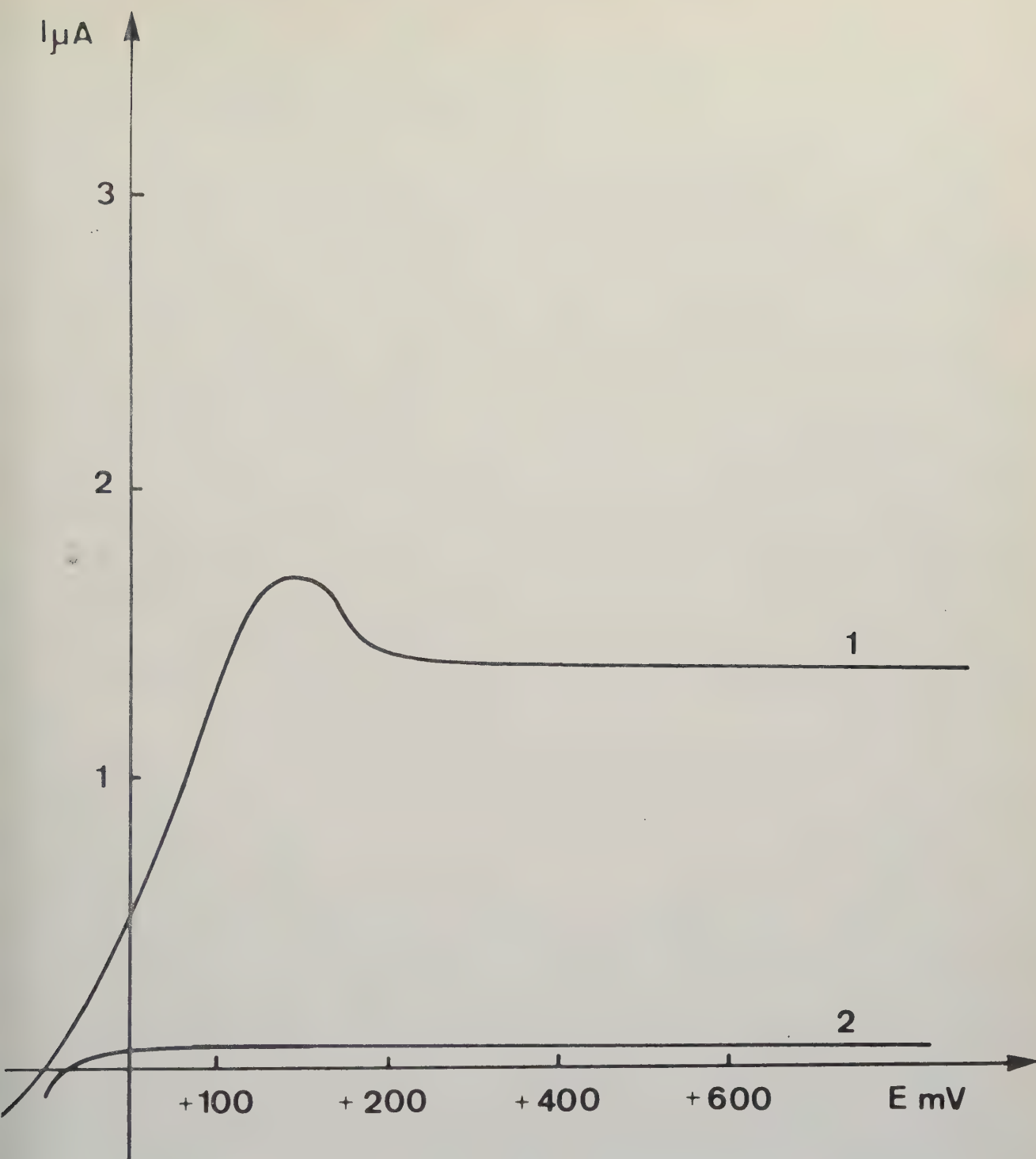


Figure 19 - Influence d'une polarisation anodique préalable sur la forme des courbes $I = f(E)$.

(1) Courbe intensité-potentiel relative à un échantillon de niobium dans une solution H_2SO_4 1N désaérée. (2) Courbe $I = f(E)$ relative au même échantillon ayant subi une polarisation anodique préalable jusqu'à + 700 mV.

3) Influence de l'oxygène.

Nous avons repris cette étude dans des solutions d'acide sulfurique normales contenant de l'oxygène dissous, afin d'essayer de voir si la présence de cet élément modifie le comportement électrochimique du métal en milieu acide.

La figure 20 indique l'évolution du potentiel, en fonction du temps, pour un échantillon de niobium plongé dans la solution acide naturellement aérée (courbe 1), saturée par un barbotage d'oxygène (courbe 2) et contenant 20cm³ d'eau oxygénée dans 700cm³ de solution (courbe 3). A titre comparatif nous avons rappelé l'évolution du potentiel dans la solution acide désaérée (courbe 4).

Les courbes montrent que le potentiel à l'immersion et le potentiel stable pris par l'échantillon sont d'autant plus nobles que le pouvoir oxydant de la solution est plus élevé. Les différences les plus notables s'observent entre la solution désaérée, où le potentiel évolue de -400mV à -120mV, et la solution contenant de l'eau oxygénée où le potentiel varie de -150mV à +245mV. Les courbes représentatives de l'évolution du potentiel pris par le métal dans les solutions aérées et dans les solutions saturées en oxygène se trouvent comprises entre celles correspondant à l'évolution du potentiel dans le milieu désaéré et dans le milieu contenant de l'eau oxygénée. Si la différence de la valeur du potentiel à l'immersion est notable, (-360mV dans le milieu aéré et -220mV dans la solution saturée en oxygène), les valeurs du potentiel E_p sont très proches (-35mV et -5mV). Dans le paragraphe suivant, nous essayerons d'interpréter cette observation.

La figure 21 indique l'allure des courbes globales $I=f(E)$ dans les solutions acides différemment oxygénées.

Quelle que soit la teneur en oxygène dissous (courbes 1, 2, 4) d'une part, et quelle que soit la nature de l'agent oxydant utilisé (courbe 3) d'autre part, les courbes $I=f(E)$ correspondent à des systèmes naturellement passifs. La présence de l'oxygène et de l'eau oxygénée se manifeste seulement par un déplacement des courbes vers des potentiels de plus en plus positifs quand le pouvoir oxydant de la solution augmente.

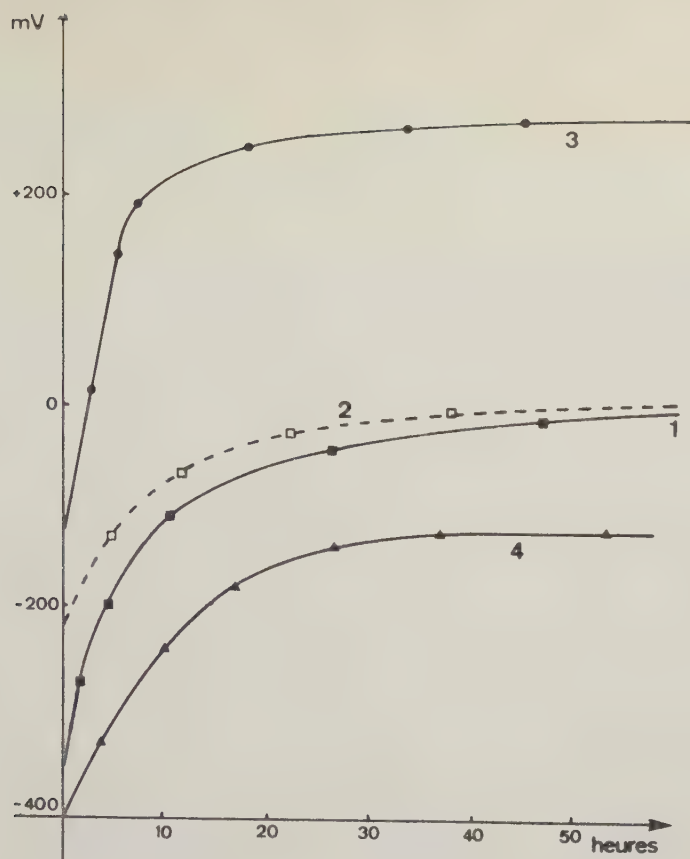


Figure 20 - Courbes potentiel-temps relatives à une électrode de niobium en milieu H_2SO_4 1N.
 (1) Naturellement aéré. (2) Saturé en oxygène.
 (3) H_2SO_4 1N + 20cc H_2O_2 . (4) Déaéré.

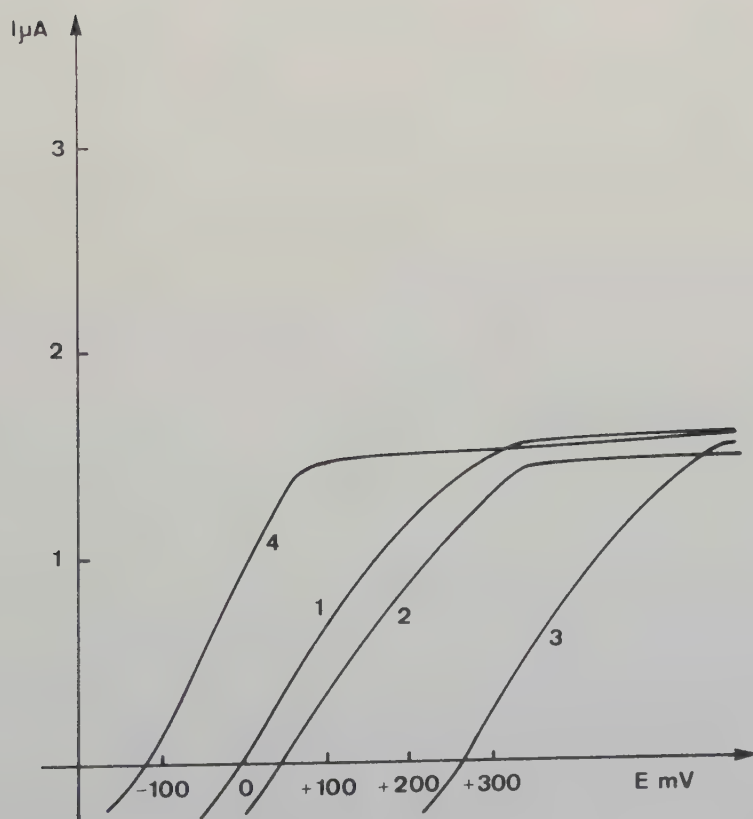


Figure 21 - Courbes intensité-potentiel relatives à une électrode de niobium en milieu H_2SO_4 1N.
 (1) Naturellement aéré. (2) Saturé en oxygène.
 (3) H_2SO_4 + 20cc H_2O_2 . (4) Déaéré.

4) Discussion des résultats.

a) Dans les solutions désaérées.

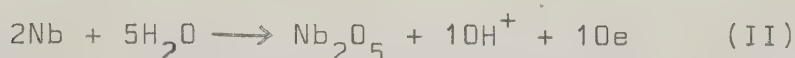
Pour interpréter l'évolution du potentiel pris par l'échantillon au cours du temps et la forme des courbes $I=f(E)$ obtenues expérimentalement, il nous faut faire appel aux courbes élémentaires.

Les seules réactions possibles qui peuvent se produire sur la surface du métal plongé dans une solution acide exempte d'oxygène sont les suivantes :

Réduction des protons selon la réaction globale.



Oxydation du métal selon la réaction (41)



La figure 22 représente les positions relatives des courbes élémentaires représentatives des réactions (I) et (II) de manière à ce qu'elles soient en accord avec les résultats expérimentaux.

Etant donné que la région active correspondant à la dissolution du métal se trouve vers des potentiels très négatifs ($E_o = -970mV$), le symétrique de la courbe élémentaire de la réduction des ions H^+ (II) coupe la courbe d'oxydation du métal (I) en un seul point situé dans le domaine passif.

L'évolution du potentiel au cours du temps, en l'absence de courant imposé, vers des valeurs de plus en plus nobles, correspond alors à la formation du film passif qui serait constitué par le pentoxyde de niobium (31, 42).

La non-reproductibilité des valeurs du potentiel stationnaire passif E_p peut s'expliquer par la présence du film qui s'est formé sur la surface du métal. La couche passive formant un écran entre le métal et la solution, le passage d'ions métalliques en solution, à partir de la réaction (II) devient négligeable de sorte que les seules réactions qu'on puisse alors envisager sont la réduction des protons (I) et l'oxydation du solvant :

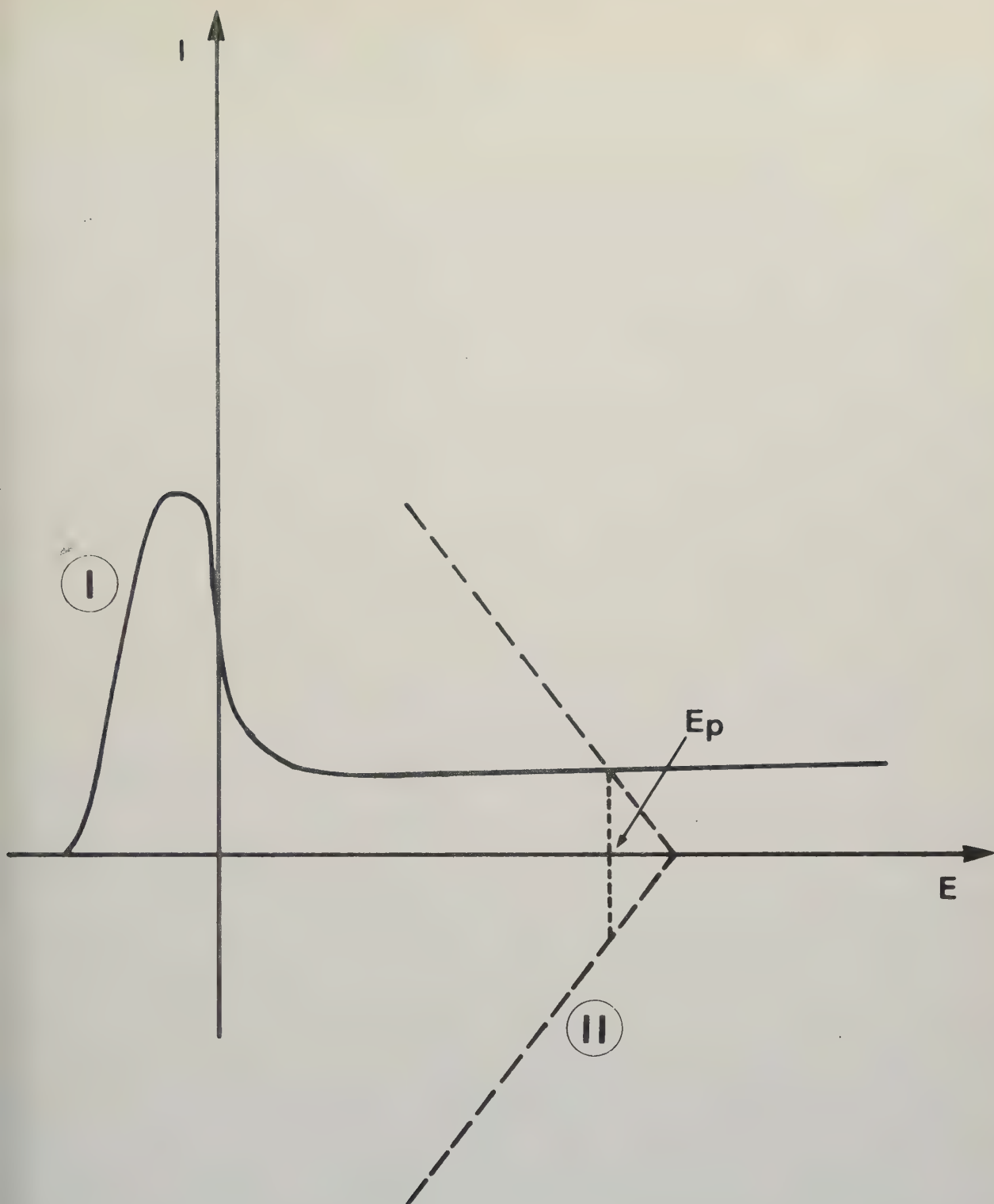
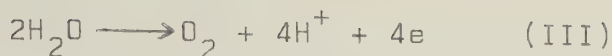


Figure 22 - Courbes élémentaires relatives à une électrode de niobium en milieu acide désaéré.
 (I) Oxydation du métal.
 (II) Réduction des ions H^+ .



La valeur du potentiel E_p du métal recouvert d'oxyde se trouve comprise entre les potentiels d'équilibre des réactions élémentaires (I) et (III) qui ne peuvent pas intervenir simultanément. Le potentiel E_p est alors très sensible à certains facteurs physiques ou chimiques tels que la pureté de la solution ou la rugosité de la surface.

Par exemple, si on purifie la solution acide en effectuant des pré-électrolyses de durées variables, on constate que le potentiel E_p présente des écarts non négligeables qui dépendent de la durée de la pré-électrolyse (tableau VIII). Les valeurs représentées sur ce tableau ont été obtenues dans des solutions d'acide sulfurique normales.

Le potentiel E_p est également sensible aux phénomènes de polarisation et c'est pourquoi le potentiel E_o correspondant à l'intensité du courant nulle sur la courbe globale $I=f(E)$, diffère parfois du potentiel E_p .

b) Dans les solutions contenant de l'oxygène et de l'eau oxygénée.

Les réactions électrochimiques qui peuvent se produire sur la surface du métal quand le milieu contient de l'oxygène dissous sont les suivantes :

- Oxydation du métal (I).
- Réduction des ions H^+ (II).
- Réduction de l'oxygène selon la réaction globale :



Nous avons représenté sur la figure 23 la position relative des différentes courbes élémentaires de manière à ce qu'elles rendent compte des résultats expérimentaux.

Quelle que soit la teneur en oxygène dissous, tous les systèmes étant naturellement passifs, la symétrique des courbes élémentaires de réduction coupe la courbe d'oxydation du métal (I) en un seul point qui se trouve dans la région passive.

Durée de la Pré-électrolyse	E_p mV/ECS
0 heure	-120
1 heure	-180
4 heures	-210
24 heures	-220

TABLEAU VIII

Valeurs du potentiel E_p obtenues dans
les solutions H_2SO_4 normales
pré-électrolysées.

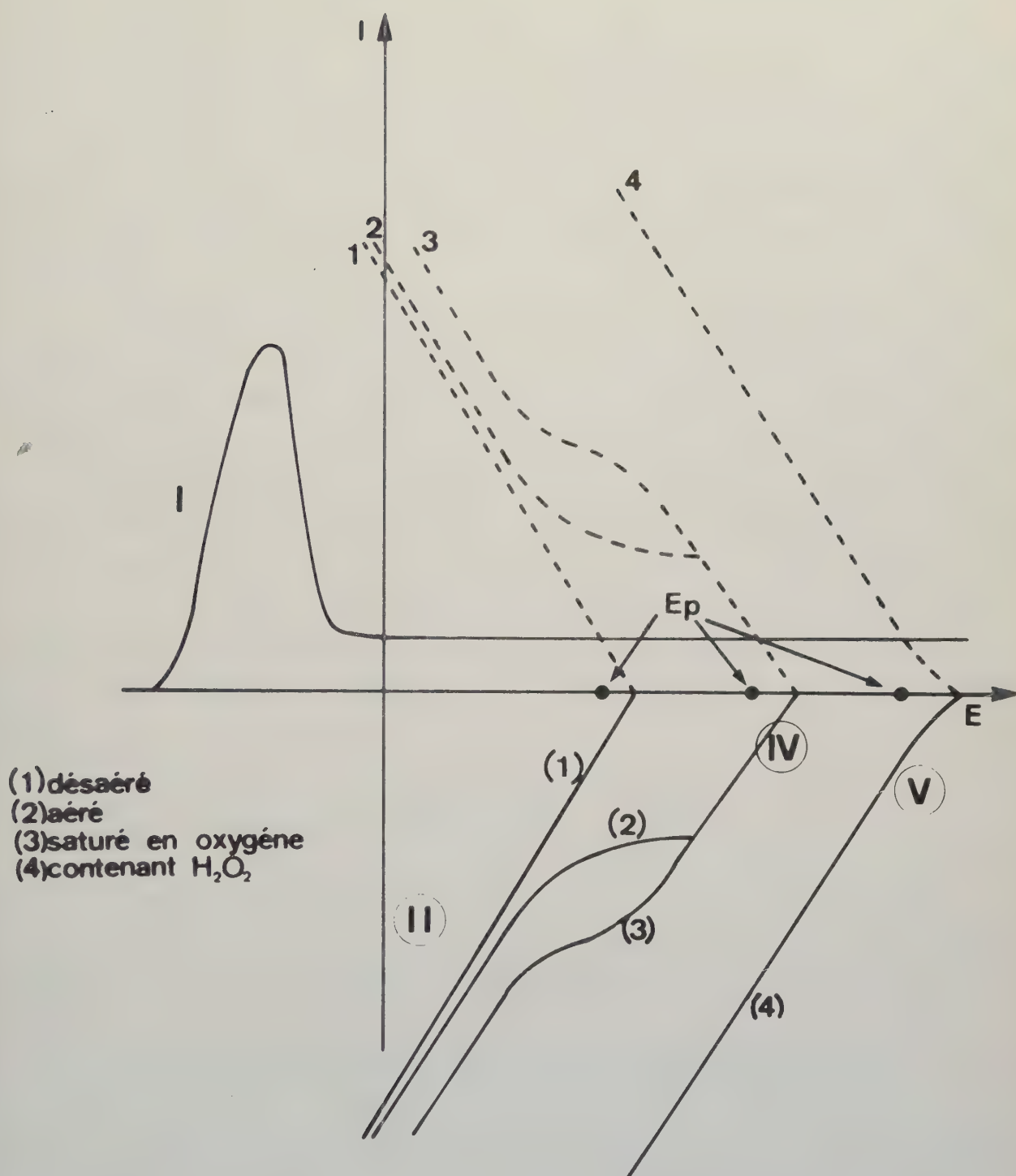


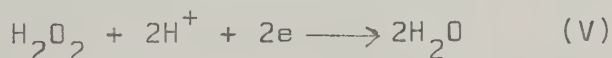
Figure 23 - Courbes élémentaires relatives à une électrode de niobium en milieu acide contenant un agent oxydant.

(I) Oxydation du métal. (II) Réduction des ions H^+ .
 (IV) Réduction de O_2 . (V) Réduction de H_2O_2 .

La valeur du potentiel E_p relatif au métal recouvert de la couche passive dépend alors de la position relative des courbes de réduction. La réduction de l'hydrogène (courbe 1) se faisant dans une région de potentiels plus négatifs que celles de l'oxygène (courbes 2 et 3) et de l'eau oxygénée (courbe 4), le potentiel E_p du métal dans les solutions désaérées est moins noble que le potentiel obtenu dans les solutions contenant de l'oxygène ou de l'eau oxygénée.

Les valeurs du potentiel E_p dans le milieu normalement aéré et saturé en oxygène sont très proches puisque la position de la courbe élémentaire de réduction de l'oxygène (III) ne dépend pas de la quantité de cet élément dissous dans les solutions. La seule modification apportée quand on change la teneur en oxygène dissous dans les solutions se traduit par une variation de l'intensité du courant correspondant au palier de diffusion.

Le potentiel E_p dans les solutions acides contenant de l'eau oxygénée dépend de la courbe représentative de la réduction de l'eau oxygénée (courbe 4) qui s'effectue selon la réaction globale :



La valeur du potentiel E_p dans le milieu contenant de l'eau oxygénée est plus noble puisque la réaction (V) se fait dans un domaine de potentiels très positifs ($E_o = 1,77$ Volt).

III - ETUDE DU COMPORTEMENT DU NIOBIUM EN MILIEU ALCALIN.

Après avoir constaté la tenue remarquable du niobium dans les solutions acides, il nous a paru intéressant d'envisager le comportement de ce métal dans le milieu alcalin.

Les travaux qui ont été effectués dans les solutions alcalines (32, 33, 34, 35, 40, 43) font bien état d'une certaine aptitude à la corrosion du niobium dans de telles solutions, mais aucun ne fait allusion à l'influence de l'oxygène dissous.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés tout d'abord

de faire une étude électrochimique du niobium dans des solutions de soude désaérées afin de voir l'influence de la concentration du réactif. Ensuite, nous avons repris l'étude dans des solutions saturées par un barbotage d'oxygène pour tenter de mettre en évidence le rôle joué par cet élément sur l'aptitude à la corrosion du métal.

Parallèlement aux mesures électrochimiques, nous avons entrepris une étude au microscope métallographique pour essayer de voir comment se comporte le métal quand on lui impose des potentiels qui se situent dans les différentes régions de la courbe anodique, d'une part, et comment se manifeste l'influence de l'oxygène dissous dans les solutions, d'autre part.

Enfin, dans la dernière partie de cette étude, nous avons tenté d'analyser les produits de corrosion qui se forment sur la surface des échantillons.

1) Conditions expérimentales.

Le métal que nous avons employé est le niobium de haute pureté, préparé par bombardement électronique, que nous avons déjà étudié dans les solutions acides.

Les échantillons sont d'abord polis aux papiers abrasifs 400 et 600 puis à l'alumine 12 heures et 24 heures. Ce mode de polissage permet d'obtenir une surface finement polie, susceptible d'être examinée au microscope métallographique. On a préféré ce mode de polissage au polissage électrolytique qui risque parfois d'attaquer légèrement la surface du métal.

Les potentiels sont repérés par rapport à une électrode au calomel saturé et les courbes potentio-cinétiques sont tracées avec une vitesse de déroulement linéaire du potentiel de 500mV/heure.

Les solutions sont constamment agitées afin de diminuer la polarisation de concentration et maintenues à une température constante que nous avons fixée à 23°C.

La nature des produits de corrosion est caractérisée par la diffraction des rayons X, soit en réalisant des diagrammes de

poudres au moyen d'une chambre du type SEEMAN-BOHLING associée à un monochromateur réglé sur la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre, soit en utilisant un diffractomètre à compteur réglé sur le rayonnement monochromatique $K_{\alpha 1}$ du cobalt.

Le nombre de molécules d'eau contenues dans les produits de corrosion a été calculé à l'aide d'une thermobalance Ugine Eyraud.

2) Comportement du niobium en milieu désaéré.

a) Résultats expérimentaux.

La figure 24 indique l'allure des courbes globales intensité-potentiel obtenues dans des solutions de soude désaérées, et le tableau IX rassemble les principales grandeurs caractéristiques E_{corr} , E_M , I_p et I_M que nous avons déjà définies au chapitre précédent.

La modification de la forme des courbes globales $I=f(E)$ montre l'influence de la concentration du réactif.

Dans les solutions diluées (1N) la pente de la courbe intensité-potentiel (courbe 1) est très faible. La vitesse de l'attaque du métal est alors négligeable.

Dans les solutions 2N on observe une augmentation de la pente de la courbe globale (courbe 2) qui traduit un accroissement de la vitesse de corrosion du métal.

Les courbes relatives aux solutions plus concentrées (3N, 4N, 5N) appartiennent à des systèmes qui deviennent de plus en plus rapides quand la normalité des solutions augmente (courbes 3, 4 et 5).

L'évolution progressive de la forme des courbes globales montre que la réactivité du milieu alcalin désaéré croît quand la concentration du réactif augmente.

Si on suit les variations du courant I_M correspondant au maximum des intensités dans la branche anodique de la courbe $I=f(E)$, on s'aperçoit qu'aux faibles normalités on atteint directement le palier de passivation (courbe 1). Quand la concentration du réactif augmente, la valeur de l'intensité du courant I_M croît.

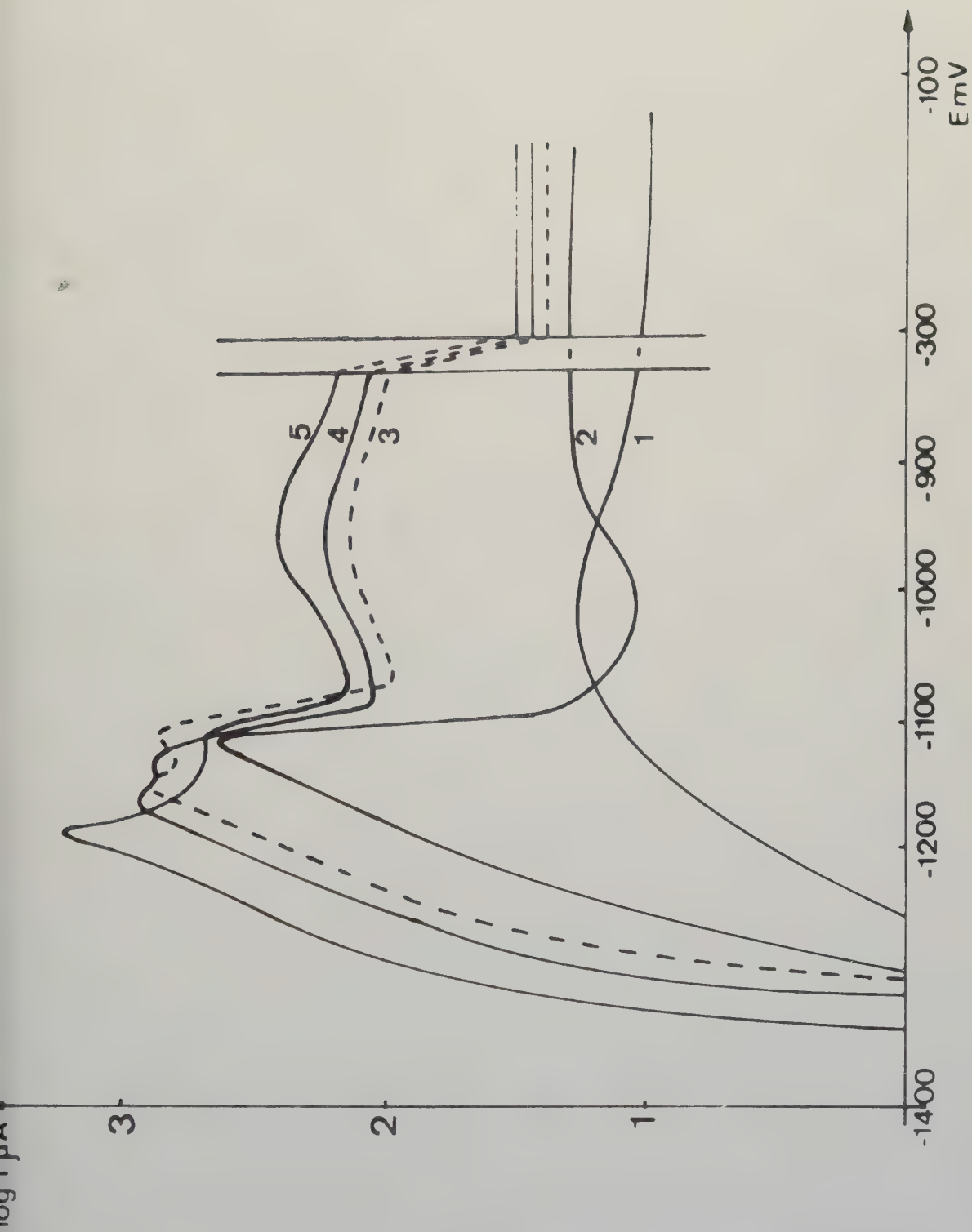


Figure 24 - Courbes intensité-potentiel relatives à une électrode de niobium en milieu NaOH désaéré (1) 1N, (2) 2N, (3) 3N, (4) 4N, (5) 5N.

Solution de soude	E_{corr} mV/ECS	E_M mV/ECS	I_M μ A	I_p μ A
1N	-1255	---	---	12
2N	-1297	-1120	480	20
3N	-1310	-1160	800	37
4N	-1317	-1170	900	50
5N	-1340	-1190	1700	60

TABLEAU IX

Valeurs des potentiels E_{corr} et E_M , et des intensités des courants I_M et I_p dans les solutions de soude désaérées.

Elle passe de 0,48mA dans les solutions 2N (courbe 2) à 1,7mA dans le milieu 5N (courbe 5).

A partir des solutions 3N, les courbes présentent un second maximum des intensités, qui se situe aux environs, de -1000mV avant l'obtention du palier de passivation.

L'évolution de l'intensité du courant I_M et l'existence d'un second maximum des intensités dans la branche anodique de la courbe $I=f(E)$, aux fortes concentrations, montrent que l'aptitude à la passivation du métal diminue quand la concentration du réactif augmente.

Contrairement à ce qui a été observé avec les aciers inoxydables, l'intensité du courant I_p dépend de la normalité des solutions de soude. Faible dans les solutions normales (10 μ A), la valeur de I_p augmente quand la concentration du réactif croît pour atteindre environ 60 μ A dans les solutions les plus concentrées (4N, 5N).

Le potentiel de corrosion qui atteint sa valeur stable après environ 14 heures, évolue régulièrement vers des valeurs de plus en plus négatives quand la normalité de la solution croît.

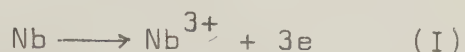
L'écart enregistré entre les solutions 1N (-1255mV) et les solutions 5N (-1340mV) atteint 95mV.

Le potentiel E_M , correspondant au maximum des intensités dans la branche anodique de la courbe $I=f(E)$, évolue également vers des valeurs de plus en plus négatives quand la concentration du réactif devient plus élevée. Inexistant dans les solutions 1N il évolue depuis -1160mV dans les solutions 2N jusqu'à -1180mV dans le milieu 5N.

b) Interprétation des résultats.

Les réactions électrochimiques qui peuvent se produire sur la surface d'une éprouvette de niobium plongée dans une solution alcaline sont encore très mal définies. Aussi, serons-nous très prudent en ce qui concerne les réactions élémentaires auxquelles nous allons faire appel pour tenter d'interpréter la forme des courbes globales intensité-potentiel obtenues expérimentalement.

D'après PIRON et NOBE (33), dans la région active de la courbe $I=f(E)$, la réaction anodique correspondrait au passage en solution d'ions métalliques selon la réaction :



Toujours d'après les mêmes auteurs, l'oxydation du métal à la valence 5 aurait lieu après la région transpassive et s'accompagnerait de la formation du pentoxyde Nb_2O_5 .

LEAVENWORTH, CARTER et SCHLAIN (34) observent dans la région active et dans le domaine passif que le métal oxydé se trouve à l'état Nb^{5+} .

Il nous paraît raisonnable de penser que le métal s'oxyde tout d'abord quand les potentiels imposés sont proches du potentiel de corrosion, selon la réaction (I) et qu'ensuite, lorsque les potentiels deviennent plus positifs, il s'oxyde selon la réaction :



Dans le milieu alcalin, la réaction cathodique qu'il faut envisager est la réduction du solvant qui s'effectue selon la réaction globale :



Pour interpréter l'évolution du potentiel de corrosion et la variation de la forme des courbes globales intensité-potentiel quand la concentration du réactif augmente, il faut tenir compte du déplacement de la courbe élémentaire de réduction (III) en fonction du pH, d'une part, et de la modification de la courbe d'oxydation du métal, d'autre part.

La figure 25 indique les positions respectives des courbes élémentaires quand la concentration du réactif varie.

Etant donné qu'on ne connaît pas les positions des courbes d'oxydation représentatives des réactions (I) et (II) précédemment

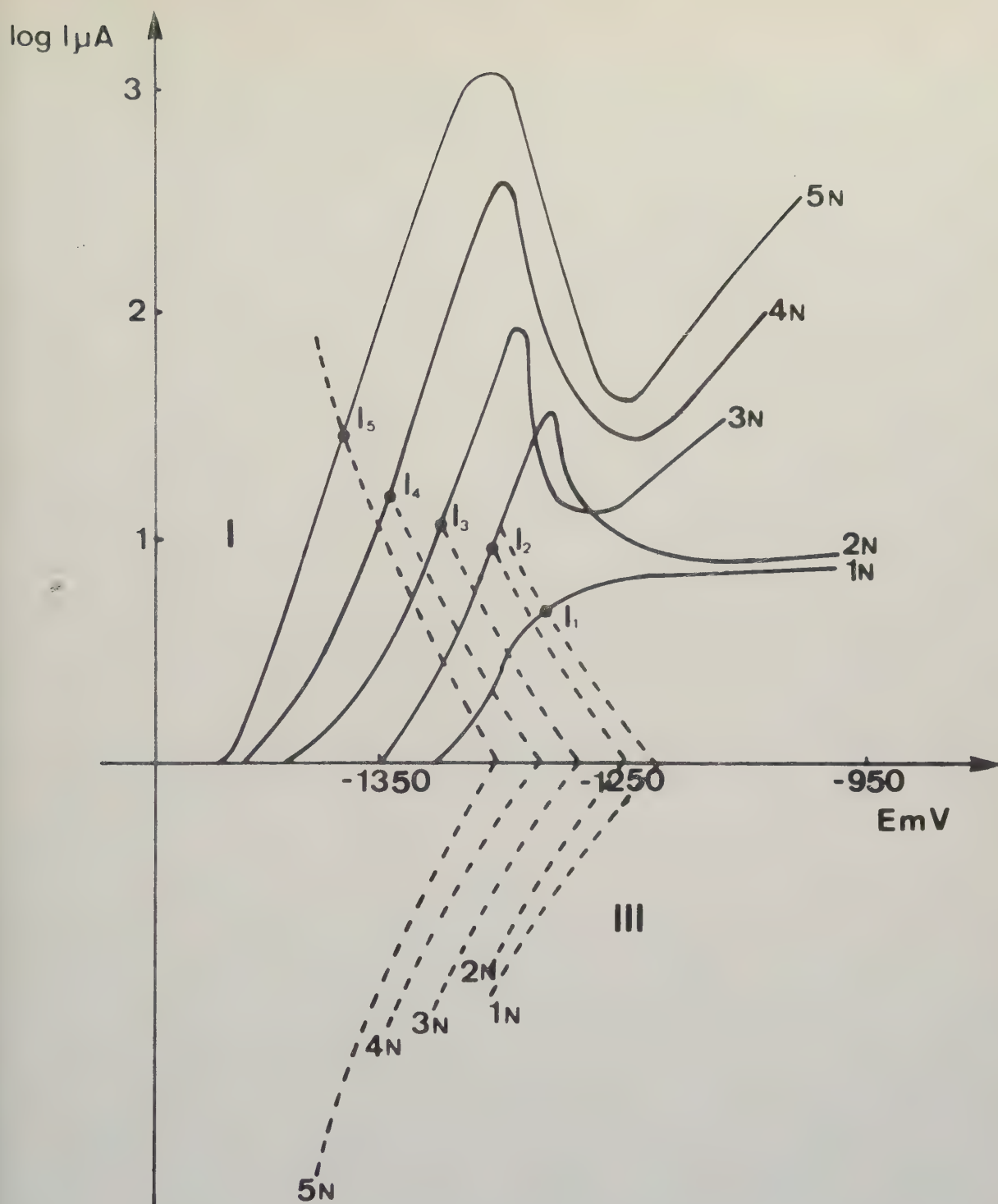


Figure 25 - Courbes élémentaires relatives à une électrode de niobium en milieu NaOH désaéré.
 (I) Oxydation du métal. (III) Réduction de H_2O .

envisagées, nous avons représenté sur la figure 25 la courbe d'oxydation du métal (I) qui tient compte des réactions (I) et (II) et la courbe de réduction de l'eau (III).

Aux faibles normalités (1N) le symétrique de la courbe de réduction (courbe 1) coupe la courbe d'oxydation du métal au point I_1 . L'intensité du courant de corrosion correspondant à ce point est alors faible.

Quand la concentration du réactif augmente, la courbe de réduction se déplace vers des potentiels plus négatifs et la courbe d'oxydation du métal se modifie, en particulier sa pente devient plus élevée. Le symétrique de la courbe élémentaire de réduction coupe toujours la courbe d'oxydation en un seul point (I_2 , I_3 , I_4 et I_5) correspondant aux potentiels de corrosion mesurés expérimentalement dans les solutions 2N, 3N, 4N, 5N. L'intensité du courant de corrosion augmente alors progressivement au fur et à mesure que la normalité des solutions devient plus élevée et le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs de plus en plus négatives.

3) Influence de l'oxygène.

a) Courbes intensité-potentiel.

La figure 26 indique l'allure des courbes globales intensité-potentiel obtenues dans les solutions de soude saturées par un barbotage d'oxygène et le tableau X regroupe les principales grandeurs caractéristiques : E_{corr} , E_M , I_M et I_p . Nous avons également rappelé dans ce tableau les valeurs du potentiel de corrosion mesurées dans le milieu alcalin désaéré.

Les courbes globales $I=f(E)$ appartiennent toutes à des systèmes plus rapides que celles obtenues dans les solutions exemptes d'oxygène.

La présence d'oxygène dissous dans les solutions de soude accélère donc systématiquement, quelle que soit la concentration du réactif, la vitesse de corrosion du métal.

La valeur de l'intensité du courant I_M , qui augmente

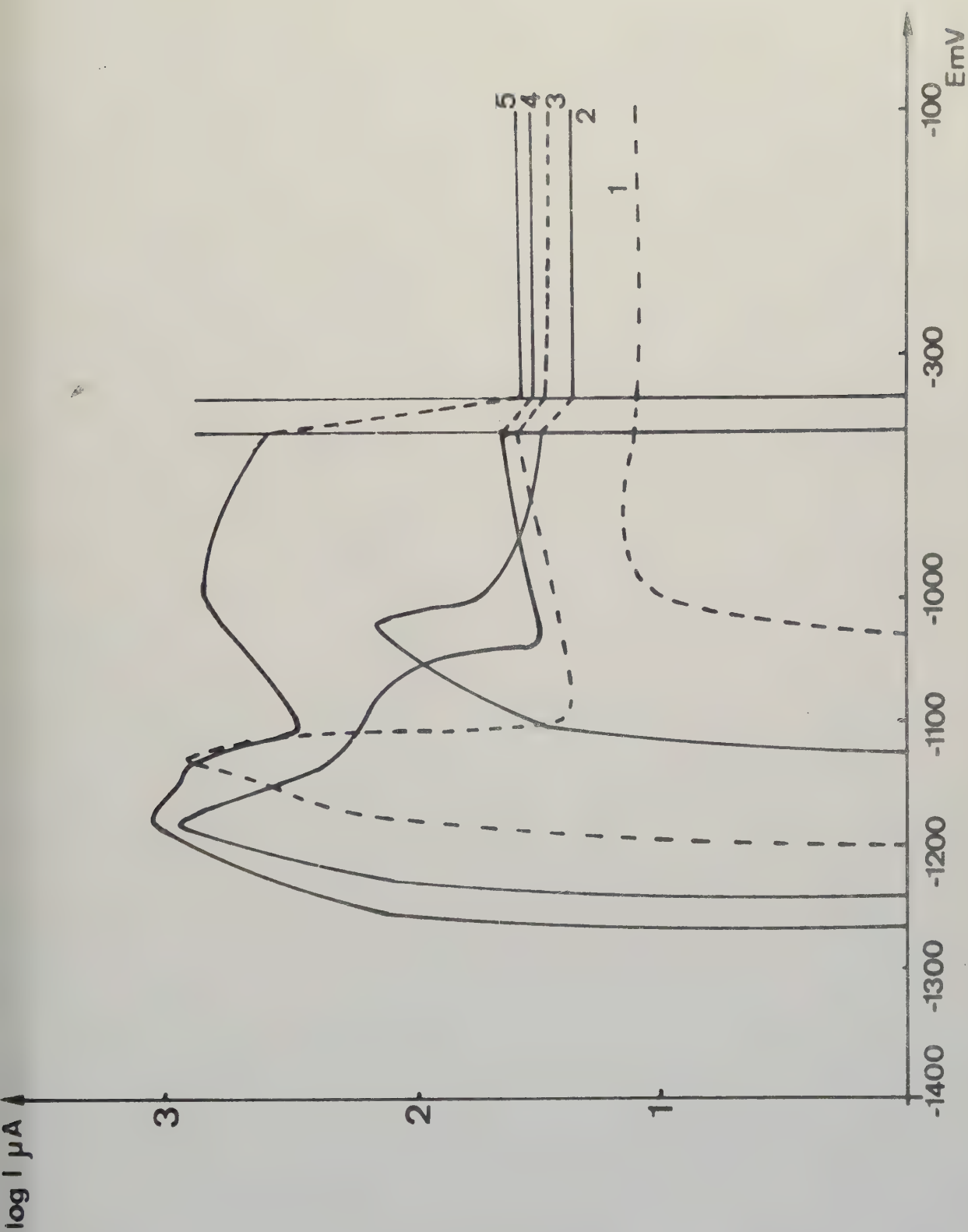


Figure 26 - Courbes intensité-potentiel relatives à une électrode de niobium en milieu NaOH contenant de l'oxygène. (1) 1N, (2) 2N, (3) 3N, (4) 4N, (5) 5N.

Solution de soude	E_{corr} mV/ECS		E_M mV/ECS	I_M μA	I_P μA
	désaéré	+O ₂			
1N	-1255	-1030	----	----	11
2N	-1297	-1125	-1020	165	15
3N	-1310	-1195	-1125	800	37
4N	-1317	-1245	-1180	900	40
5N	-1340	-1275	-1180	1680	50

TABEAU X

Valeurs des potentiels E_{corr} et E_M et des intensités des courants I_M et I_P dans les solutions de soude saturées en oxygène.

lorsque la normalité des solutions croît, est légèrement inférieure à celle obtenue dans les mêmes solutions exemptes d'oxygène. Toutefois, les écarts sont très faibles, environ 50uA.

Les valeurs des potentiels E_M , correspondant au maximum des intensités dans la branche anodique de la courbe $I=f(E)$ et des intensités du courant I_p sont analogues à celles observées dans le milieu désaéré.

Le second maximum des intensités dans la région anodique de la courbe globale s'observe également aux fortes normalités (5N).

Les potentiels de corrosion, mesurés avant le tracé des courbes globales $I=f(E)$ ont des valeurs plus positives que celles obtenues dans les solutions désaérées. Les écarts enregistrés ne sont pas négligeables puisqu'ils atteignent 225mV dans les solutions diluées (1N) et 65mV dans les solutions concentrées (5N).

L'oxygène dissous présent dans les solutions alcalines modifie essentiellement la forme des courbes intensité-potentiel dans la région active de la courbe anodique, et décale systématiquement les potentiels de corrosion vers des valeurs plus nobles.

Pour essayer de mieux préciser le rôle joué par l'oxygène sur l'aptitude à la corrosion, nous avons effectué quelques essais en utilisant des solutions contenant de l'eau oxygénée.

Quand on plonge un échantillon de niobium dans une solution de soude 4N contenant 20cm³ de H₂O₂, on constate que le potentiel pris par le métal devient très noble (-1140mV) par rapport à la valeur du potentiel de corrosion mesuré dans la solution 4N désaérée (-1317mV). Le potentiel stable se situant à une valeur plus positive que le potentiel E_M obtenu dans la solution 4N désaérée, on peut penser que le métal se passive dans la solution contenant de l'eau oxygénée. Si on trace la courbe globale $I=f(E)$ relative à une éprouvette de niobium plongée dans la solution de soude contenant de l'eau oxygénée (figure 27), on constate que cette courbe 1 correspond à un système très rapide et qu'elle présente un maximum d'intensité dans la branche anodique.

La valeur du potentiel (-980mV) correspondant à ce maximum des intensités, est identique à celle du potentiel du second maxi-

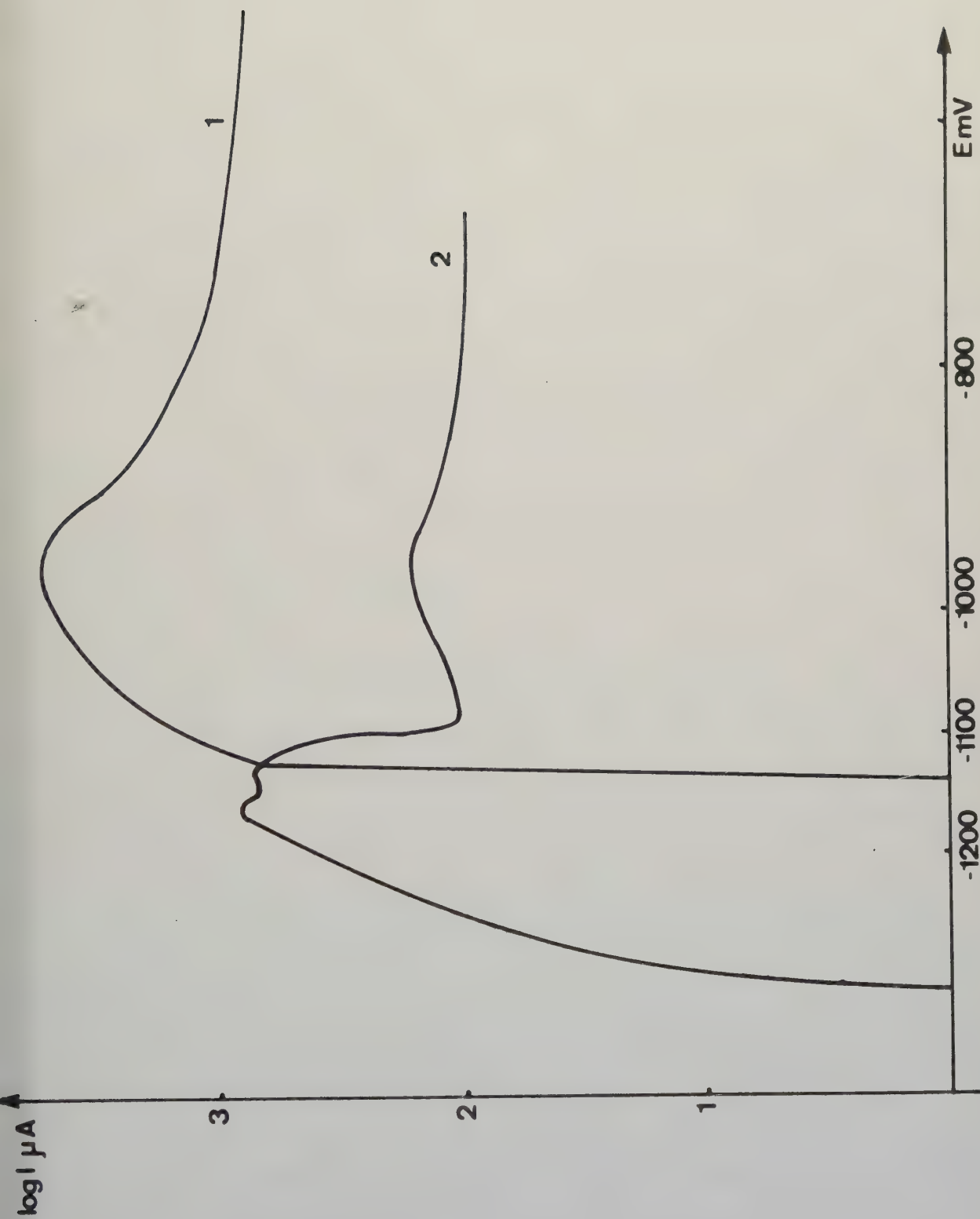


Figure 27 - Influence de l'eau oxygénée sur l'allure des courbes $I = f(E)$ en milieu NaOH .

(1) $\text{NaOH } 4\text{N} + 20 \text{ cc } \text{H}_2\text{O}_2$.

(2) $\text{NaOH } 4\text{N}$ désaéré.

mum des intensités observé sur la courbe globale obtenue dans la solution désaérée (courbe2).

L'allure de la courbe $I=f(E)$ montre que la présence d'eau oxygénée accélère considérablement l'attaque du métal bien que ce dernier soit porté à un potentiel anodique où il est susceptible de se passiver.

La grande réactivité de la soude contenant de l'eau oxygénée peut-être attribuée, si on s'en réfère à la bibliographie (31), à la formation de complexes solubles du type $M_3 NbO_8$ qui empêchent la formation du film protecteur et facilitent l'oxydation du métal qui se trouve alors porté à un potentiel très anodique (-1140mV) par rapport à son potentiel stable qui est de -1340mV.

b) Interprétation des résultats.

Si on fait appel aux courbes élémentaires pour interpréter les résultats obtenus dans les solutions de soude oxygénées, on doit ajouter aux réactions électrochimiques déjà envisagées dans le milieu désaéré, la réduction de l'oxygène qui s'effectue selon la réaction globale :



La figure 28 indique la position relative des courbes élémentaires représentatives des différentes réactions qui peuvent se produire sur la surface du métal dans les solutions contenant de l'oxygène.

Dans tous les cas, la présence d'oxygène accélère la vitesse d'attaque du métal. En effet, l'intensité du courant de corrosion I_{corr} qui vérifie la relation $I_{corr} = \sum i_a = \sum i_c$ est plus grande lorsque la solution contient de l'oxygène puisque l'intensité du courant cathodique représente la somme des courants de réduction de l'eau et de l'oxygène.

Sur la figure 29 on a représenté les positions des courbes élémentaires dans la solution 4N désaérée, oxygénée et contenant de l'eau oxygénée. Le segment AI_1 indique la valeur de l'intensité

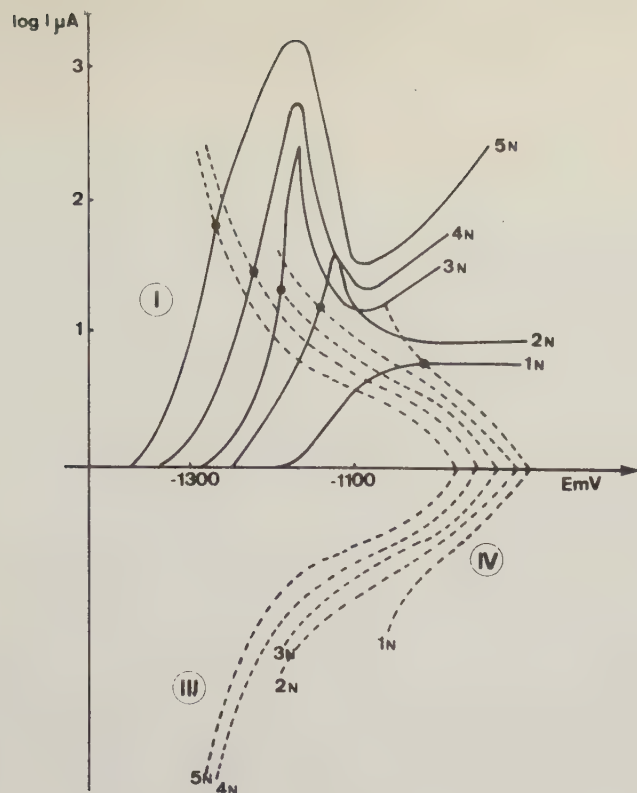


Figure 28 - Courbes élémentaires relatives à une électrode de niobium en milieu NaOH saturé en oxygène.
 (I) Oxydation du métal. (III) Réduction de H_2O .
 (IV) Réduction de l'oxygène.

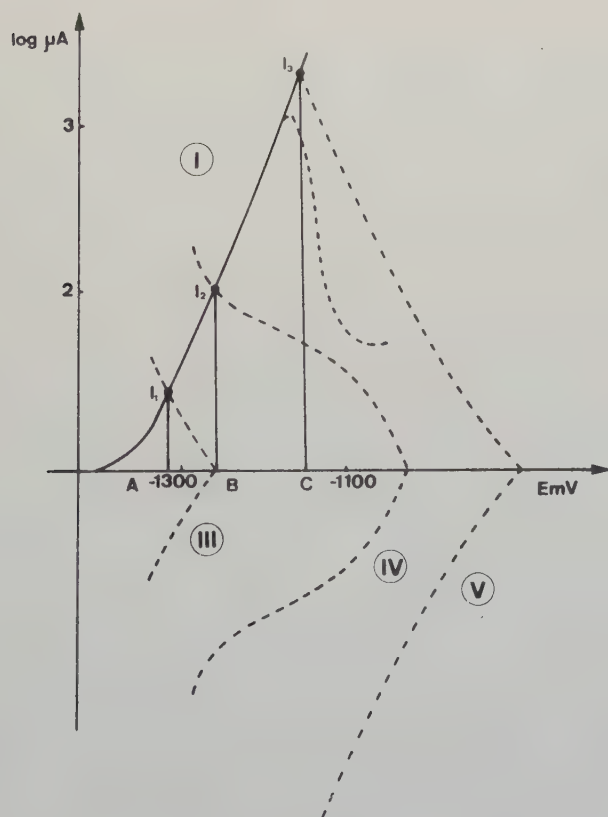


Figure 29 - Courbes élémentaires relatives à une électrode de niobium en milieu NaOH 4N contenant un agent oxydant.
 (I) Oxydation du métal. (III) Réduction de H_2O .
 (IV) Réduction de l'oxygène. (V) Réduction de H_2O_2 .

du courant de corrosion dans la solution désaérée, le segment BI₂, l'intensité du courant de corrosion dans le milieu saturé par un barbotage d'oxygène et le segment CI₃ l'intensité du courant de corrosion en présence d'eau oxygénée. La courbe élémentaire de réduction en présence d'eau oxygénée fait alors intervenir la réaction de réduction de H₂O₂ :



La position des différentes courbes élémentaires montre que l'intensité du courant de corrosion augmente, et que la valeur du potentiel de corrosion devient plus positive quand la pouvoir oxydant de la solution croît.

4) Etude micrographique.

Pour essayer de vérifier les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques, nous avons entrepris une étude micrographique du comportement du niobium dans les solutions alcalines.

a) Réactivité du milieu désaéré.

D'après la forme des courbes globales intensité-potentiel, la vitesse d'attaque du niobium dans les solutions alcalines désaérées dépend de la concentration du réactif.

Nous avons donc, tout d'abord, plongé dans des solutions de soude de normalités différentes des éprouvettes de niobium préalablement polies à l'alumine sans aucun courant imposé. L'expérience montre qu'il faut alors attendre au moins 48 heures pour observer une attaque notable de la surface du métal.

La micrographie (figure 30) relative à un échantillon de niobium ayant séjourné 48 heures dans une solution de soude 1N désaérée indique qu'aucune attaque visible au microscope métallographique, n'apparaît sur la surface du métal.

Dans la solution 2N, une légère attaque se manifeste sur la surface du métal qui présente, après une période d'immersion de 48 heures, quelques joints de grains (figure 31).

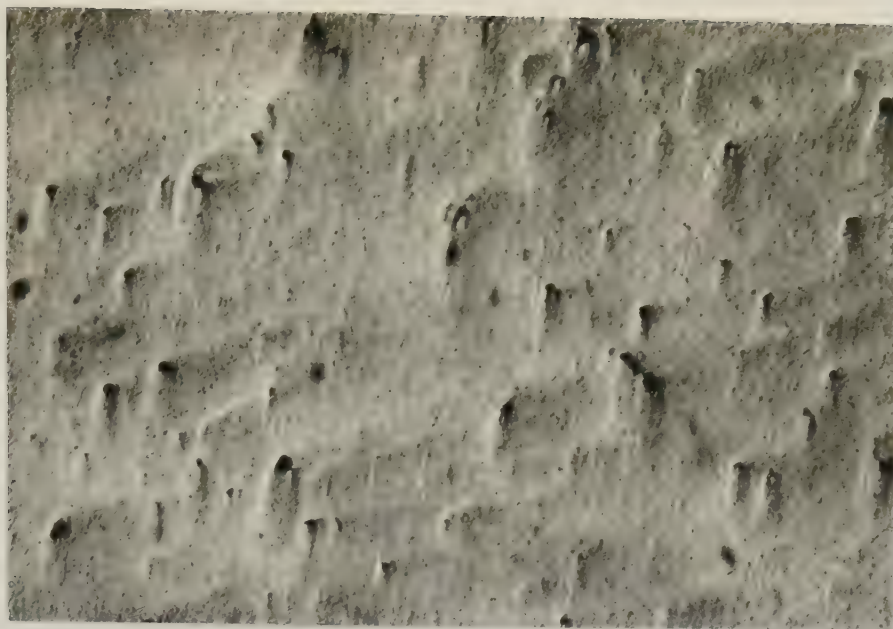


Figure 30 : G x 200 - Epreuve de niobium après un séjour de 48 heures dans la solution de soude 1N désaérée.



Figure 31 : G x 200 - Epreuve de niobium après un séjour de 48 heures dans la solution de soude 2N désaérée.

Enfin, lorsque la concentration du réactif devient plus élevée, la vitesse de corrosion du métal s'accélère notablement. La figure 32 représente l'aspect d'un échantillon de niobium plongé 48 heures dans une solution de soude 4N. L'attaque aux joints de grains, très faible dans la solution 2N, n'est plus négligeable dans la solution 4N.

b) Influence de l'oxygène.

Les courbes globales $I=f(E)$, obtenues dans le milieu alcalin saturé par un barbotage d'oxygène, qui appartiennent à des systèmes plus rapides que celles observées dans le milieu désaéré, nous ont permis de conclure que la corrosion du niobium est plus importante dans les solutions contenant de l'oxygène dissous.

Les micrographies (figures 33, 34, 35) relatives à une éprouvette de niobium immergée dans les solutions de soude 2N, 3N, 4N, saturées par un barbotage d'oxygène, pendant une période de 6 heures, montrent l'influence de l'oxygène sur l'aptitude à la corrosion du métal.

L'attaque, déjà notable aux faibles concentrations (figure 33), devient de plus en plus forte quand la concentration du réactif augmente (figure 34 et 35).

Dans les solutions exemptes d'oxygène, aucune attaque n'apparaît sur la surface du métal après une durée d'immersion de 6 heures, quelle que soit la normalité de la solution de soude utilisée.

Enfin, si on observe la surface d'un échantillon de niobium ayant séjourné dans une solution de soude 4N contenant de l'eau oxygénée, on constate qu'après 1 heure d'immersion l'attaque du métal est déjà considérable (figure 36) et qu'après 6 heures elle devient catastrophique (figure 37).

c) Attaque du niobium à potentiel imposé.

D'après la valeur du potentiel de corrosion qui est plus noble dans les solutions oxygénées, et d'après l'allure des courbes intensité-potentiel, on peut expliquer le rôle accélérateur de corrosion joué par l'oxygène dissous. Le métal qui, en présence d'oxygène se trouve porté vers des potentiels plus anodiques, a tendance à se dissoudre plus aisément que dans les solutions

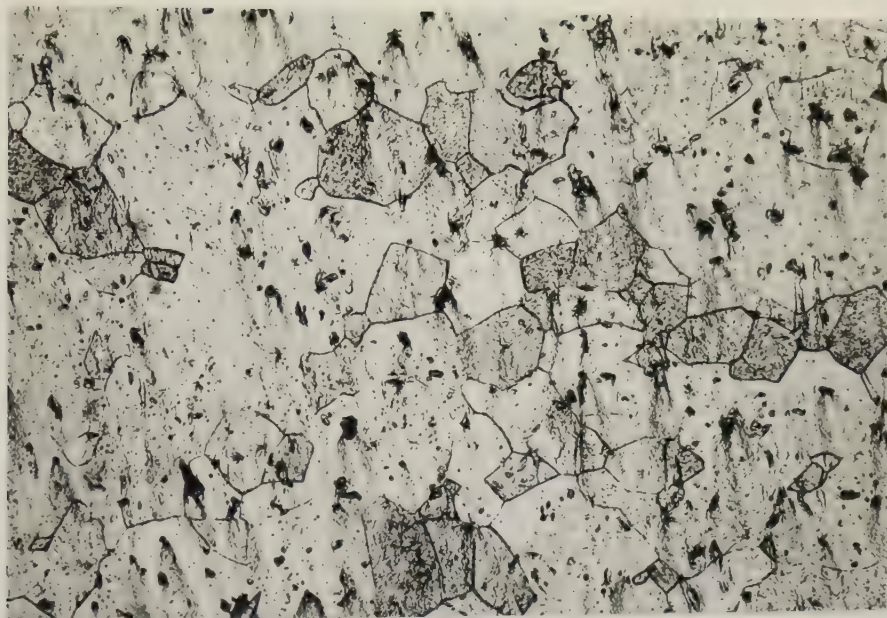


Figure 32 : G x 200 - Epreuve de niobium après un séjour de 48 heures dans la solution de soude 4N désaérée.

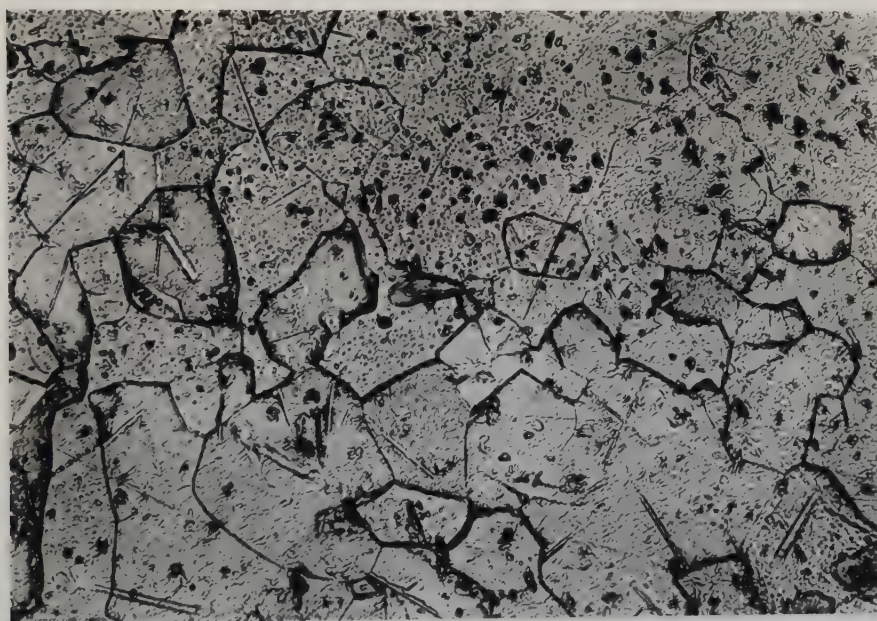


Figure 33 : G x 200 - Epreuve de niobium immergée 6 heures dans la solution de soude 2N saturée en oxygène.

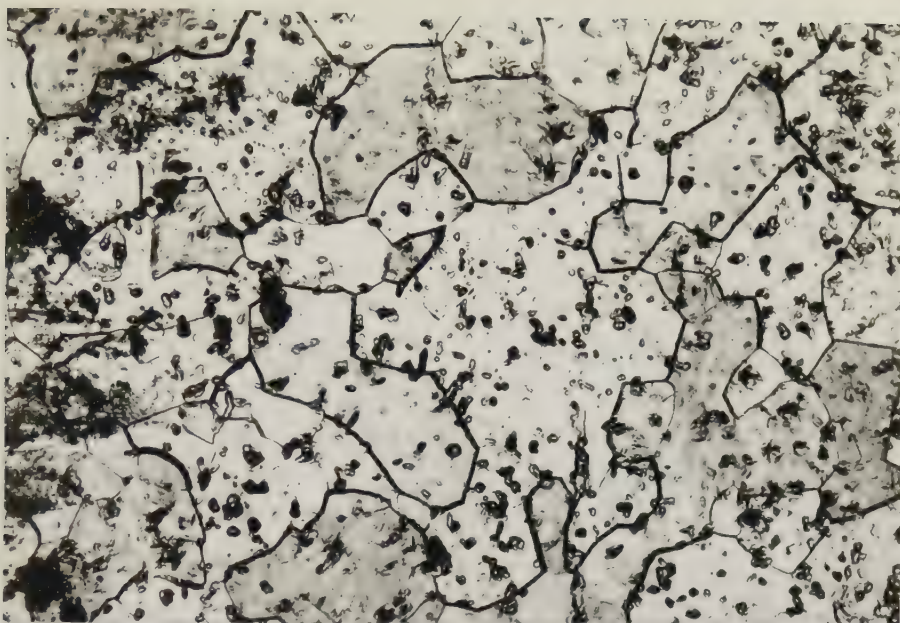


Figure 34 : G x 200 - Epreuve de niobium immergée 6 heures dans la solution de soude 3N saturée en oxygène.

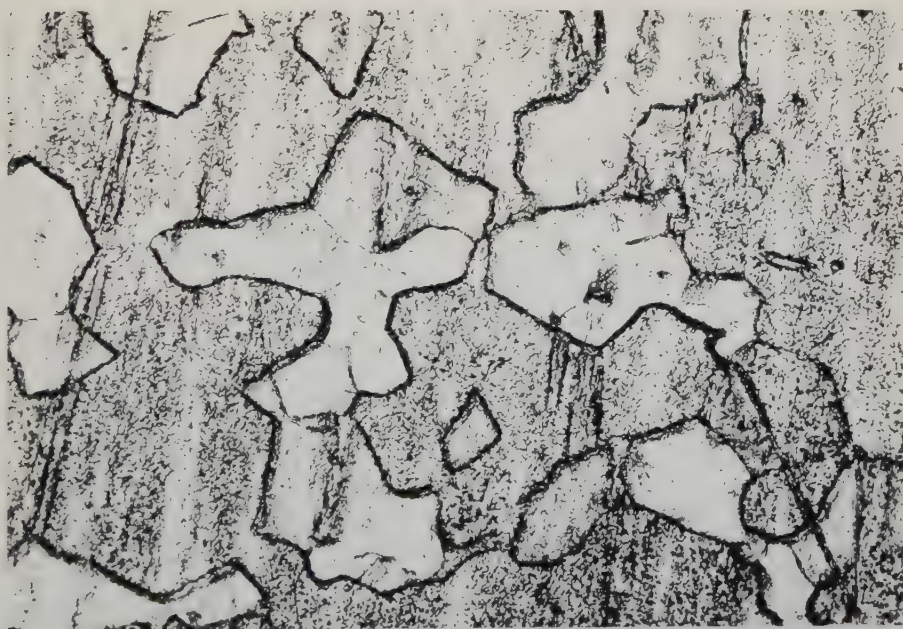


Figure 35 : G x 200 - Epreuve de niobium immergée 6 heures dans la solution de soude 4N saturée en oxygène.

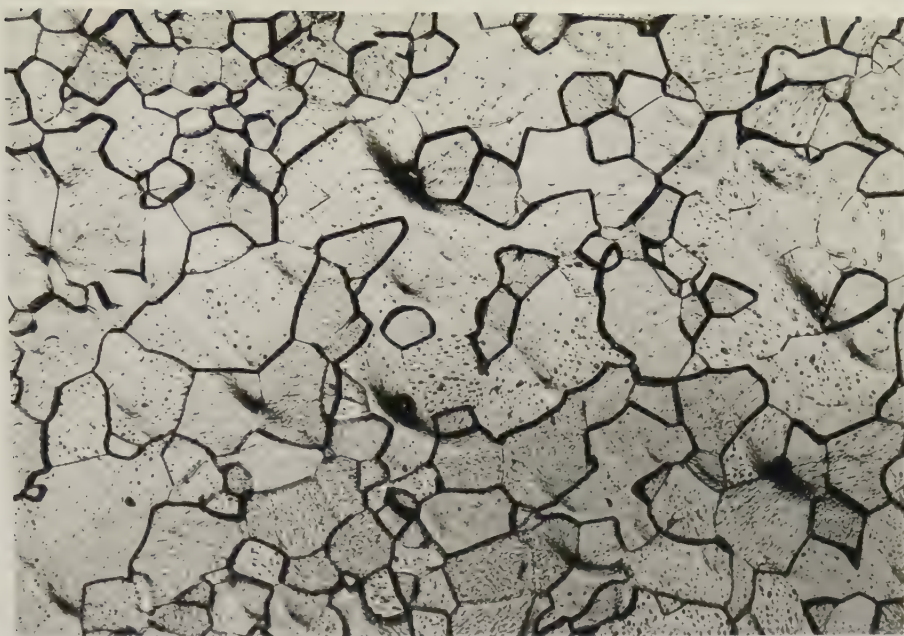


Figure 36 : G x 200 - Attaque d'un échantillon de niobium plongé 1 heure dans la solution de soude 4N contenant de l'eau oxygénée.

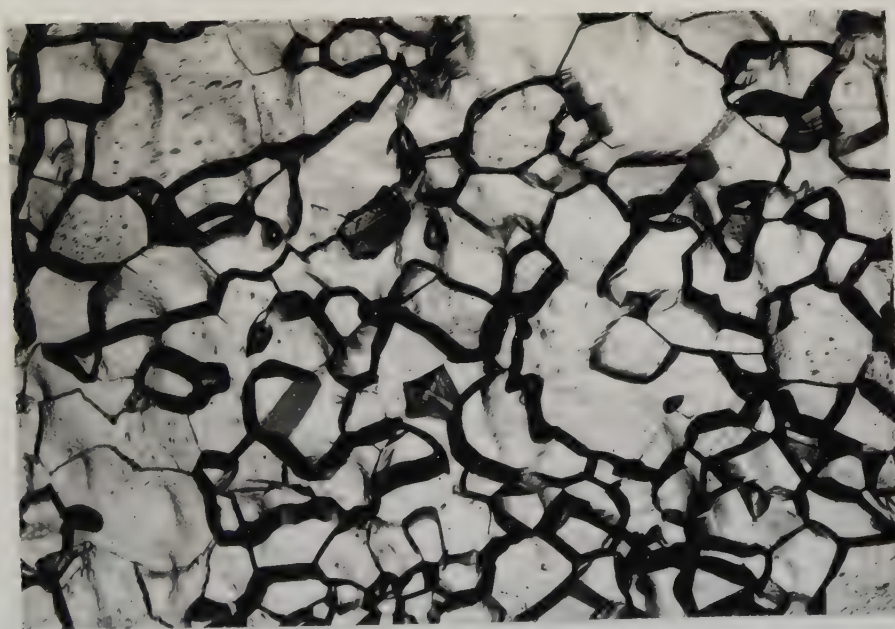


Figure 37 : G x 200 - Attaque d'un échantillon de niobium plongé 6 heures dans la solution de soude 4N contenant de l'eau oxygénée.

désaérées où le potentiel de corrosion se situe vers des valeurs plus cathodiques.

Pour tenter de vérifier cette hypothèse, nous avons imposé à une éprouvette de niobium plongée dans la solution 3N désaérée, un potentiel analogue à celui mesuré, en l'absence du courant, dans la solution 3N saturée par un barbotage d'oxygène. La figure 38 montre l'aspect de la surface du métal maintenu à un potentiel de -1190mV dans la solution 3N désaérée, pendant une période de 6 heures. La corrosion du niobium, porté à un potentiel anodique, est équivalente à celle observée sur une éprouvette plongée dans une même solution de soude saturée par un barbotage d'oxygène (figure 34). Toutefois, la surface ayant été en contact avec le milieu oxygéné est partiellement recouverte de produits de corrosion qui n'apparaissent pas sur le métal plongé dans la solution désaérée.

La figure 39 représente une éprouvette de niobium maintenue à un potentiel de -1140mV pendant 6 heures dans une solution de soude 4N désaérée. Ce potentiel correspond à la valeur du potentiel de corrosion obtenue dans une solution de soude 4N contenant de l'eau oxygénée.

L'attaque du métal dans la solution désaérée, et plus particulièrement aux joints de grains, qui est déjà prononcée, est cependant négligeable par rapport à celle observée dans la même solution contenant de l'eau oxygénée (figure 37).

Afin de compléter l'étude métallographique nous avons effectué quelques essais en imposant au métal des potentiels qui se situent à des valeurs plus positives que celles observées en présence d'oxygène et de l'eau oxygénée.

La figure 40 est relative à un échantillon de niobium maintenu pendant 6 heures à un potentiel de -1100mV . A ce potentiel, qui se situe entre le pic et le second maximum des intensités, on observe une légère attaque du métal. Pendant ce même laps de temps, aucune attaque décélable à l'examen métallographique n'apparaît sur la surface du métal porté à des potentiels plus positifs que celui correspondant au second maximum des intensités.

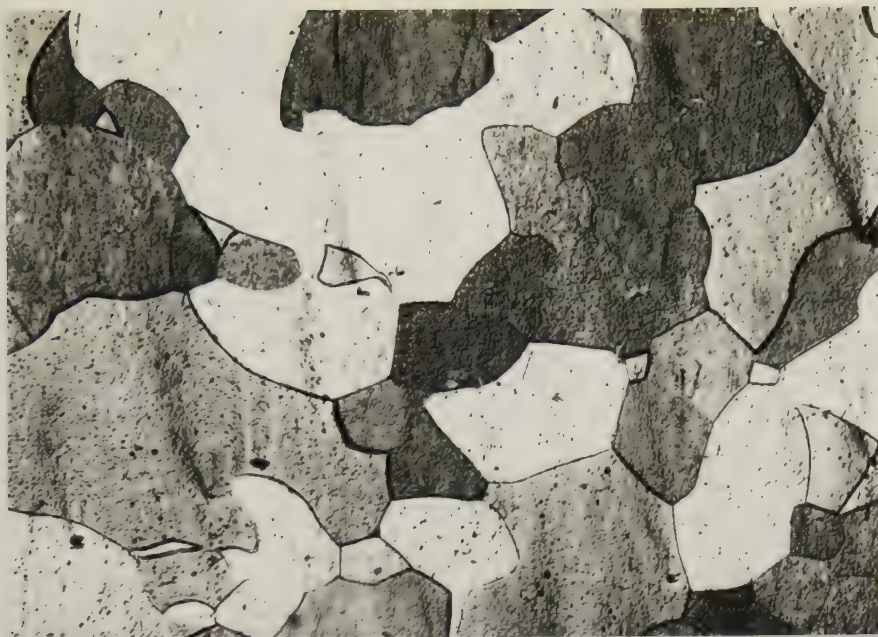


Figure 38 : G x 200 - Potentiel imposé -1190mV pendant 6 heures dans la solution de soude 4N désaérée.



Figure 39 : G x 200 - Potentiel imposé -1140mV pendant 6 heures dans la solution de soude 4N désaérée.

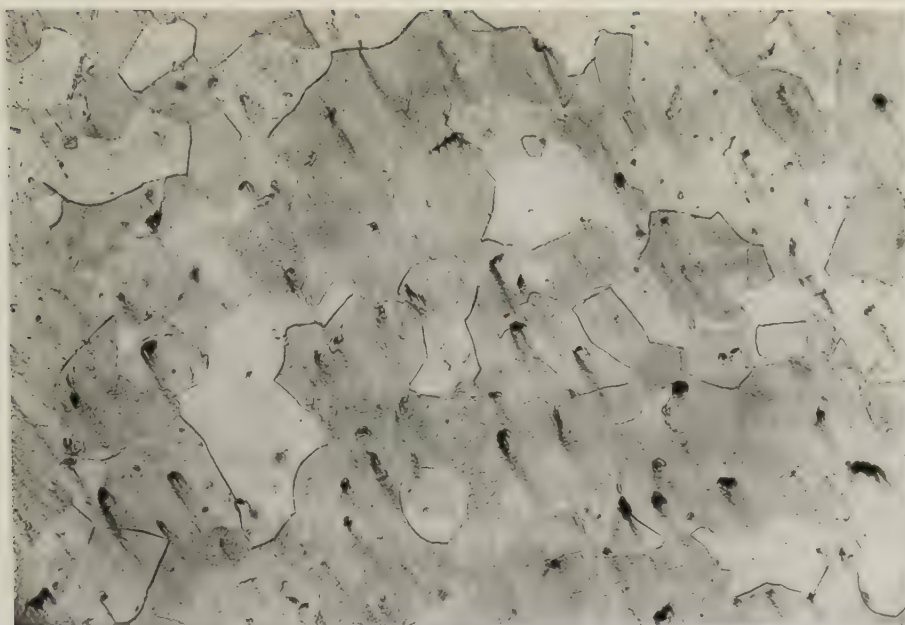


Figure 40 : G x 200 - Potentiel imposé -1100mV pendant 6 heures dans la solution de soude 4N désaérée.



Figure 41 : G x 200 - Potentiel imposé -1100mV pendant 24 heures dans la solution de soude 4N désaérée.



Figure 42 : G x 200 - Potentiel imposé -300mV pendant 24 heures dans la solution de soude 4N désaérée.



Figure 43 : G x 200 - Potentiel imposé +800mV pendant 24 heures dans la solution de soude 4N désaérée.

Quand la durée des essais atteint 24 heures, la surface des éprouvettes est recouverte par une couche visible à l'oeil nu et qui, examinée au microscope, révèle l'existence de germes.

La figure 41 montre l'aspect du métal polarisé pendant 24 heures à un potentiel de -1100mV . On observe sous les germes une attaque, non négligeable, des joints de grains.

La figure 42 est relative à une éprouvette de niobium maintenue 24 heures à un potentiel de -300mV . A ce potentiel, qui se situe dans la région passive à une valeur plus positive que celle correspondant au second maximum des intensités, les germes recouvrent totalement la surface du métal et aucune attaque aux joints de grains n'est visible.

Enfin la figure 43 révèle la structure de la couche qui s'est formée sur la surface d'un échantillon de niobium porté pendant 24 heures à un potentiel de $+800\text{mV}$.

A ce potentiel, qui se trouve au delà du domaine transpassif aucune attaque du métal n'apparaît et les germes qui se développent sur la surface ont un aspect différent de celui observé sur les micrographies précédentes. On peut penser que la nature de la couche qui se développe dans le domaine transpassif n'est pas analogue à celle qui se forme dans la région passive.

Cette observation serait en accord avec les résultats obtenus par PIRON et KNOBE ⁽³³⁾ que nous avons déjà mentionnés mais il ne nous a pas été possible de vérifier cette hypothèse.

5) Analyse des produits de corrosion.

Si on laisse 48 heures un échantillon de niobium dans une solution de soude ou si pendant la même période de temps, on le porte à des potentiels qui se situent dans la région anodique de la courbe $I=f(E)$, la quantité de produit qui se dépose sur la surface du métal est très faible.

Aussi, avons-nous tout naturellement essayé d'utiliser la diffraction des électrons rapides pour identifier les composés

qui se forment dans le milieu alcalin. Malheureusement, les clichés obtenus par cette technique ne sont pas assez précis pour permettre de définir la nature des produits de corrosion.

Nous avons alors fait appel à la diffraction des rayons X pour tenter d'analyser les produits formés dans les solutions de soude. Afin d'obtenir une quantité suffisante de matière susceptible de fournir un diagramme de rayons X nos expériences ont porté sur une durée d'au moins 3 semaines.

Les essais de longue durée ont été effectués dans la solution de soude 4N désaérée ou saturée par un barbotage d'oxygène. Les produits de corrosion, lorsqu'ils se forment sur la surface du métal, sont grattés avec une lame de rasoir, en évitant, dans la mesure du possible, d'entraîner le métal sous-jacent.

a) Diagrammes des produits obtenus dans le milieu alcalin.

Quand on abandonne 3 semaines une éprouvette de niobium dans la solution de soude 4N désaérée, il ne se dépose pas assez de produit sur la surface de l'éprouvette pour qu'on puisse poser un diagramme de rayons X. Par contre, si, dans la même solution, on impose au métal un potentiel anodique qui se situe, soit avant le pic, -1200mV par exemple, soit entre le pic et le second maximum des intensités, -1100mV par exemple, la surface du métal se recouvre alors d'une couche non uniforme et peu adhérente qu'on peut recueillir aisément. La figure 44 représente l'aspect des diagrammes obtenus avec le diffractomètre à compteur réglé sur la rayonnement monochromatique K_{α_1} du cobalt.

Le tableau XI donne les valeurs des distances interréticulaires des composés obtenus en portant le métal à des potentiels anodiques dans la solution de soude désaérée, et les intensités relatives des différentes raies, déduites du diffractogramme réalisé sur ces produits.

On constate que, quel que soit le potentiel anodique imposé, les paramètres cristallographiques correspondant aux produits formés sur la surface métallique sont analogues, ce qui tend à prouver que le composé obtenu est le même.

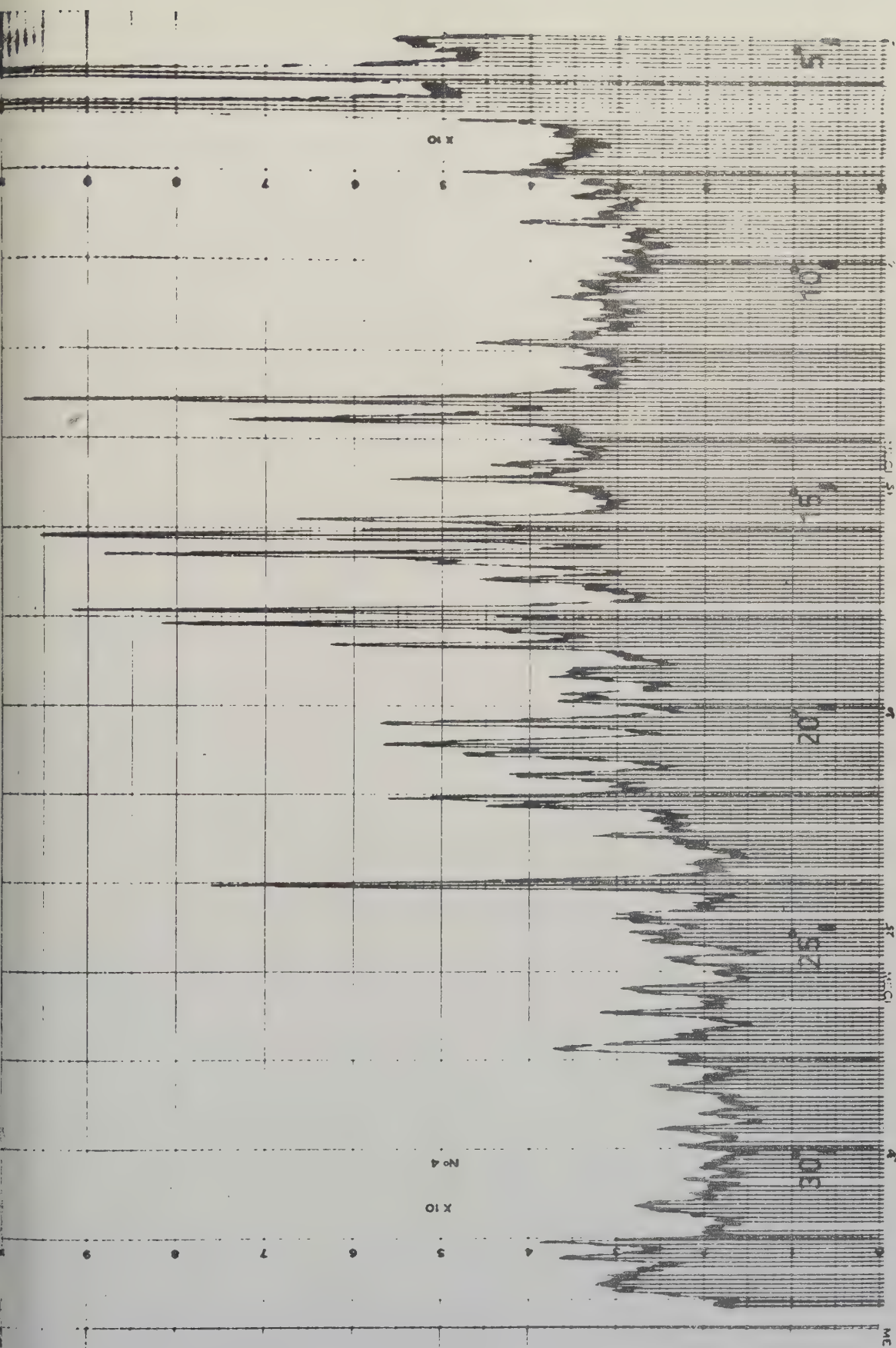


Figure 44 - Diffractogramme des produits de corrosion recueillis sur un échantillon de niobium.

E imposé : -1200mV		E imposé : -1100mV	
d	intensités relatives	d	intensités relatives
8,87	T F	8,83	T F
7,90	T F	7,90	T F
7,80	T F	7,77	T F
6,34	M F	6,41	f
3,97	F	5,70	f
3,88	F	3,96	F
3,48	f	3,88	M F
3,28	M F	3,61	f
3,25	F	3,48	f
3,15	F	3,30	M F
3,06	f	3,25	M F
2,93	F	3,15	F
2,89	M F	3,06	f
2,84	f	2,94	F
2,60	f	2,84	F
2,53	f	2,82	f
2,40	f	2,61	f
2,22	M F	2,54	f
		2,42	f
		2,22	F

TABLEAU XI

T F : très forte ; F : forte ; M F : moyennement forte ; f : faible

Quand on maintient l'électrode de niobium à un potentiel anodique supérieur au potentiel correspondant au second maximum, le métal se recouvre d'un film uniforme de faible épaisseur, présentant des couleurs d'interférence visibles à l'oeil, que nous n'avons pu identifier, ni par la diffraction des rayons X, ni par la diffraction des électrons rapides.

Le tableau XII indique les valeurs des distances inter-réticulaires correspondant à des produits de corrosion recueillis sur un échantillon de niobium ayant séjourné 3 semaines, sans aucun courant imposé, dans une solution de soude 4N contenant de l'oxygène. Les caractéristiques cristallographiques de ce composé présentent de nombreuses analogies avec celles du composé obtenu dans la solution désaérée. Toutefois, la finesse des pics représentatifs des différentes raies du diffractogramme réalisé sur le produit obtenu dans le milieu oxygéné montre que ce composé est mieux cristallisé que celui qui s'est formé dans la solution désaérée.

b) Interprétation des diagrammes.

TINGLEY et ROGERS ⁽³²⁾ identifient par analyse chimique les produits de corrosion formés sur un échantillon de niobium plongé une solution de soude à 5% aérée et leur attribuent la formule :



Ils signalent en outre que les clichés de rayons X réalisés sur ces produits montrent que les composés sont parfaitement cristallisés.

LEAVENWORTH, CARTER et SCHLAIN ⁽³⁴⁾, en utilisant la diffraction des rayons X et en se basant sur les travaux de KENNEDY ⁽⁴⁴⁾ affirment que le composé qui se dépose sur une éprouvette de niobium plongée dans une solution de soude, correspond à la formule



sans potentiel imposé	
d	intensités relatives
8,82	T F
7,93	T F
7,79	T F
6,43	f
5,65	f
3,94	F
3,82	M F
3,56	f
3,47	f
3,28	M F
3,21	F
3,14	F
3,04	f
2,92	F
2,87	F
2,79	M F
2,57	M F
2,52	M F
2,49	f
2,44	f
2,38	f
2,36	f
2,20	F

TABLEAU XII

T F : très forte ; F : forte ; M F : moyennement forte ; f faible

Malheureusement ces auteurs ne font pas état des résultats expérimentaux qu'ils ont obtenus à partir des clichés de rayons X.

MULLER et RHOMER ⁽⁴⁵⁾ signalent l'existence de nombreux niobates de sodium et, parmi ces derniers, deux sels de structures très voisines, $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ont retenu notre attention.

Les tableaux XIII et XIV reproduisent les diffractogrammes des 2 sels obtenus par ces auteurs.

Si on compare les distances inter-réticulaires obtenues à partir de nos diagrammes expérimentaux avec celles données par MULLER et RHOMER, on peut constater que les produits que nous avons recueillis correspondent à l'un des deux sels.

Toutefois, étant donné la similitude que présentent les distances inter-réticulaires des deux sels proposées par les auteurs d'une part, et celles que nous avons observées sur nos produits d'autre part, il ne nous est pas possible d'opter pour l'un ou l'autre sel. Tout au plus, d'après quelques valeurs particulières pourrions-nous accorder une légère préférence au sel de formule $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ pour le composé recueilli dans le milieu désaéré et au sel de formule $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ pour le corps formé dans la solution de soude contenant de l'oxygène.

Dans le premier cas, on observe des raies à $6,34 \text{ \AA}$, à $3,88 \text{ \AA}$, à $3,60 \text{ \AA}$ qui sembleraient caractéristiques du sel $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ et dans le second cas l'existence de raies se situant à $6,43 \text{ \AA}$, à $3,82 \text{ \AA}$, à $3,56 \text{ \AA}$ serait en faveur du sel $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$. Les différences observées sont cependant trop infimes pour nous permettre de faire un choix entre les deux composés.

c) Calcul du nombre de molécules d'eau.

Pour déterminer le nombre de molécules d'eau contenues dans le niobate de sodium que nous avons recueilli dans la solution de soude, nous avons utilisé une balance du type Ugine Eyraud.

Cet appareil permet de suivre en continu les variations de poids subies par un échantillon avec une très grande précision. Son principe est bien connu et nous le rappellerons pas ici.

L'étude de la déshydratation de 86,34mg de sel formé dans

d	intensités relatives
8,733 1	100
7,865 3	33
7,668 1	23
6,420 7	16
5,657 4	10
3,944 7	22
3,812 7	26
3,562 9	8
3,482 0	20
3,289 9	23
3,213 1	44
3,139 9	21
3,101 4	14
3,033 3	8
2,919 9	43
2,874 1	16
2,801 2	16
2,570 0	16
2,489 2	25
2,437 6	21
2,379 7	15
2,362 2	17
2,196 8	24
2,063 3	9
1,922 4	9

TABLEAU XIII

Diffractogramme du sel $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

d	intensités relatives
8,785 1	100
7,907 4	58
7,755 3	64
6,324 8	34
5,653 8	10
3,953 3	58
3,858 5	20
3,602 7	12
3,482 0	18
3,288 7	26
3,236 0	34
3,173 8	11
3,128 0	32
2,928 3	48
2,884 0	70
2,828 9	12
2,625 5	12
2,594 5	34
2,412 9	22
2,388 8	24
2,217 0	34
2,082 6	16

TABLEAU XIV

Diffractogramme du sel $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$.

la solution de soude 4N désaérée a été réalisée selon les conditions opératoires suivantes :

Le produit a été maintenu sous un vide de 10^{-5} Torr et porté progressivement à la température de 250°C , puis maintenu à cette température pendant 48 heures. A la fin de l'expérience la température est élevée jusqu'à 400°C afin de vérifier que l'eau contenue dans le niobate a été totalement éliminée.

L'analyse thermogravimétrique montre d'une part, que conformément aux résultats obtenus par MULLER et RHOMER aucun hydrate intermédiaire n'apparaît pendant l'élimination de l'eau contenue dans les produits de corrosion, d'autre part que la perte de poids correspondant à 86,34mg de produit est de 17,88mg.

Si on admet que le sel utilisé correspond à la formule :



la perte de poids devrait-être, pour 86,34mg de ce composé (en tenant compte de sa masse moléculaire qui est de 1294)

$$\frac{86,34 \times 270}{1294} = 18,01\text{mg}$$

Le même calcul effectué pour 86,34mg de produit en lui attribuant la formule $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}, 15\text{H}_2\text{O}$ qui a une masse moléculaire de 1316, conduit à une perte de poids qui serait :

$$\frac{86,34 \times 270}{1316} = 17,71\text{mg}$$

Si les résultats expérimentaux nous permettent d'affirmer que le corps obtenu dans la solution de soude désaérée contient 15 molécules d'eau, ils ne sont pas suffisamment précis pour identifier avec certitude l'un ou l'autre sel de niobium.

CONCLUSIONS SUR LE CHAPITRE III.

L'allure des courbes potentiel-temps et la forme des courbes globales nous ont permis de montrer que le niobium se recouvre d'une couche passive dans les solutions acides utilisées.

Le film protecteur, constitué vraisemblablement par le pentoxyde de niobium formant un écran entre le métal et la solution corrosive, confère alors au niobium une tenue remarquable dans le milieu acide.

L'addition d'oxygène ou de tout autre agent oxydant dans les solutions acides ne modifie pas le comportement du métal qui est déjà protégé par le film de Nb_2O_5 . Leur présence se manifeste uniquement par un décalage de la valeur du potentiel pris par le métal recouvert du film d'oxyde et par un déplacement, vers des valeurs plus positives, de la position de la courbe globale.

En faisant appel aux courbes élémentaires, il est possible d'expliquer pourquoi le potentiel pris par le niobium dans le milieu acide n'est pas reproductible et pourquoi le temps nécessaire pour atteindre la stabilité est très long.

Les mesures électrochimiques, et en particulier la forme des courbes globales, nous ont permis de constater que le niobium s'attaque dans les solutions de soude. La vitesse de corrosion du métal est d'autant plus forte que la concentration du réactif est élevée.

La présence d'un maximum de l'intensité dans la partie anodique de la courbe $I=f(E)$ suivi par un palier, montre que le niobium est susceptible de se passiver dans les solutions de soude. L'aptitude à la passivation du métal diminue quand la concentration du réactif croît.

La présence d'oxygène dissous dans le milieu alcalin, accélère notablement la vitesse de la corrosion du métal, quelle que soit la concentration du réactif utilisé.

En faisant appel aux courbes élémentaires représentatives des réactions électrochimiques qui peuvent se produire sur la surface de l'électrode, nous avons pu montrer comment se manifeste

l'influence de la concentration du réactif sur la vitesse d'attaque du métal.

Le rôle accélérateur de corrosion, joué par l'oxygène dissous, s'explique également en tenant compte des positions relatives des différentes courbes élémentaires.

La grande réactivité de la soude contenant de l'eau oxygénée peut-être attribuée à la formation de complexes solubles qui empêchent la formation du film protecteur.

L'étude micrographique du comportement du niobium dans le milieu alcalin a montré que les résultats expérimentaux sont conformes à ceux obtenus par les méthodes électrochimiques.

L'utilisation de la diffraction des rayons X et de la thermogravimétrie a conduit à envisager la formation d'un composé contenant 15 molécules d'eau auquel on peut attribuer soit la formule $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ soit la formule $\text{Na}_7\text{H}\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ sans qu'il nous soit possible d'opter pour l'un ou l'autre sel de niobium.

Un mélange de ces deux sels ne serait pas à exclure, ce qui expliquerait la difficulté que nous avons eue à les distinguer l'un de l'autre.

CHAPITRE IV

CORROSION DU FER DANS DES SOLUTIONS AQUEUSES SATUREES EN OXYGENE

Les travaux d'EVANS (46) ont mis en évidence la rôle très important joué par l'oxygène dissous au cours de l'attaque des métaux dans les solutions salines aérées.

De nombreux auteurs (46, 47, 48, 49, 50, 51, 52) ont ensuite apporté leur contribution à l'étude du mécanisme électrochimique faisant intervenir l'oxygène dissous dans les solutions.

Toutefois, la plupart de ces travaux sont relatifs au cas où il existe dans le milieu un gradient de concentration en oxygène et ont été effectués dans des solutions normalement aérées en l'absence de toute agitation. Peu de recherches ont été faites lorsqu'on remplace l'air par de l'oxygène pur et lorsqu'on agite fortement les solutions. Dans ces conditions, la bibliographie signale que la vitesse d'attaque du métal augmente notablement, sans pour autant préciser le mode d'action de l'oxygène dissous qui se trouve alors uniformément réparti dans les solutions. (53, 54, 55)

Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement du fer dans des solutions salines, saturées en oxygène, c'est-à-dire particulièrement agressives, et fortement agitées afin d'homogénéiser l'oxygène dissous et de diminuer, dans la mesure du possible, la polarisation de concentration.

Nous nous sommes attachés, tout d'abord, à étudier plus particulièrement l'influence de l'état initial de la surface du métal qui se trouve en contact avec le milieu corrosif.

Ensuite, nous avons envisagé l'influence de divers facteurs qui dépendent soit de la solution, soit du métal. L'emploi de fer de très haute pureté nous a permis de voir l'influence de la pureté du métal, et l'utilisation de solutions contenant soit des

ions SO_4^{--} , soit le mélange des ions SO_4^{--} et Cl^- nous a montré l'influence de la concentration des ions Cl^- sur l'aptitude à la corrosion du fer dans des solutions salines saturées en oxygène dissous.

Enfin, la mesure locale des potentiels de surface et l'examen au microscope métallographique de l'évolution de la corrosion du fer, nous ont permis de justifier le mécanisme d'attaque purement électrochimique du métal faisant intervenir la présence d'oxygène dissous dans le milieu réactionnel.

I - CONDITIONS OPERATOIRES.

Nous avons utilisé des échantillons de fer de pureté industrielle du type ARMCO et de fer de très haute pureté dont les analyses sont indiquées dans le tableau XV.

Les échantillons de fer ARMCO sont circulaires, et leur surface géométrique apparente est de 1cm^2 . Ils sont recuits 48 heures à 900°C sous vide (10^{-5} Torr).

Le fer de très haute pureté, qui a été élaboré au laboratoire de Vitry ⁽⁵⁶⁾ par fusion de fer électrolytique au chalumeau à plasma sous un courant gazeux d'argon et d'hydrogène, ne subit aucun traitement thermique qui risquerait de le polluer.

Les éprouvettes de fer de très haute pureté sont découpées à la scie d'horloger et leur surface géométrique apparente est de $0,66\text{cm}^2$.

Les expériences sont faites dans des solutions contenant 30 grammes par litre de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium, saturées par barbotage d'oxygène pur.

Les solutions sont toujours agitées avec une vitesse constante à l'aide d'un agitateur magnétique. Elles sont maintenues à une température de 23°C par un bain thermostaté et leur pH est compris entre 6,7 et 7.

Deux méthodes électrochimiques ont été utilisées pour suivre l'attaque du fer au cours du temps : la mesure de la résistance de polarisation R_p et la mesure du potentiel de corrosion E_{corr} .

Fer ARMCO			Fer de haute pureté		
C	300	10^{-6}	C	9	10^{-6}
O	380	-	O	3,5	-
Ni	800	-	Ni	0,2	-
Cu	1050	-	Cu	0,05	-
Mn	420	-	Mn	0,2	-
P	60	-	Mo	0,1	-
S	90	-	Co	0,4	-

TABLEAU XV
Analyse des échantillons de fer (10^{-6}).

L'utilisation de la méthode de résistance de polarisation présente le double avantage de ne polariser que très faiblement l'échantillon pendant la mesure et de permettre une détermination rapide de la résistance R_p , deux minutes environ. Elle ne modifie pratiquement pas les phénomènes qui se produisent à la surface du métal.

Les potentiels sont repérés par rapport à une électrode au calomel saturé, dans le cas des solutions de chlorure de sodium, et par rapport à une électrode au sulfate dans le cas des solutions de sulfate de sodium.

II - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES PENTES β_a ET β_c ET DE LA CONSTANTE K_p .

Nous avons déterminé tout d'abord, à partir des courbes de polarisation cathodique et anodique, les pentes β_c et β_a des droites de TAFEL relatives à un échantillon de fer plongé dans la solution de chlorure de sodium saturée en oxygène dissous. Pour tracer les courbes de polarisation, nous avons utilisé la méthode potentiocinétique, avec une vitesse linéaire de 1 volt/heure pour le déroulement du potentiel imposé.

La détermination des pentes β_a a été effectuée directement à partir des courbes aller de polarisation anodique et celle des pentes β_c a été obtenue à partir des courbes retour de polarisation cathodique, après avoir polarisé l'échantillon cathodiquement pendant une demi-heure à un potentiel de -1200mV par rapport à l'électrode au calomel saturé.

Les phénomènes de polarisation de concentration ne permettent pas, en effet, d'obtenir expérimentalement, à partir des courbes cathodiques directes de polarisation, la partie linéaire de la relation de TAFEL correspondant à la réduction de l'oxygène. C'est pour cette raison que nous avons tracé les courbes retour

après avoir polarisé cathodiquement l'éprouvette pendant une demi-heure.

La valeur moyenne obtenue par unité de logarithme est de 180mV pour β_c et de 90mV pour β_a . Ces valeurs ont été calculées à partir d'expériences réalisées sur des éprouvettes de fer ayant subi les différents modes de polissage que nous avons étudiés au paragraphe suivant. Les écarts enregistrés pour un même mode de polissage sont parfois très importants, et plus particulièrement dans la mesure de la pente β_a . L'expérience a montré qu'avec une éprouvette polie au papier abrasif 120, des valeurs de β_a comprises entre 65mV et 120mV par unité de logarithme peuvent être obtenues.

Les différences observées dans la détermination des pentes β_c sont moindres. Avec un échantillon de fer poli au papier 120, les valeurs se situent entre 160mV et 200mV par unité de logarithme.

Connaissant les valeurs moyennes de β_a et β_c , nous avons calculé une valeur moyenne de la constante K_p déduite de la relation de STERN et GEARY :

$$K_p = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{2,3 (\beta_a + \beta_c)} = \frac{180 \times 90}{2,3 (180 + 90)} \approx 26\text{mV}$$

Toutes les valeurs des intensités du courant de corrosion ont été calculées en attribuant la valeur de 26mV à la constante K_p , quel que soit le mode de polissage employé et quelle que soit la solution aqueuse utilisée.

III - INFLUENCE DE L'ETAT DE SURFACE.

Pour étudier l'influence de l'état de surface du fer ARMCO sur sa vitesse de corrosion dans des solutions de chlorure de sodium, nous avons poli de différentes façons les éprouvettes : papiers abrasifs 120 et 600, dont les granulométries moyennes sont de 140 μ et 8 μ , alumine diamant et polissage électrolytique.

L'évolution de la résistance R_p (figure 45) et de l'intensité

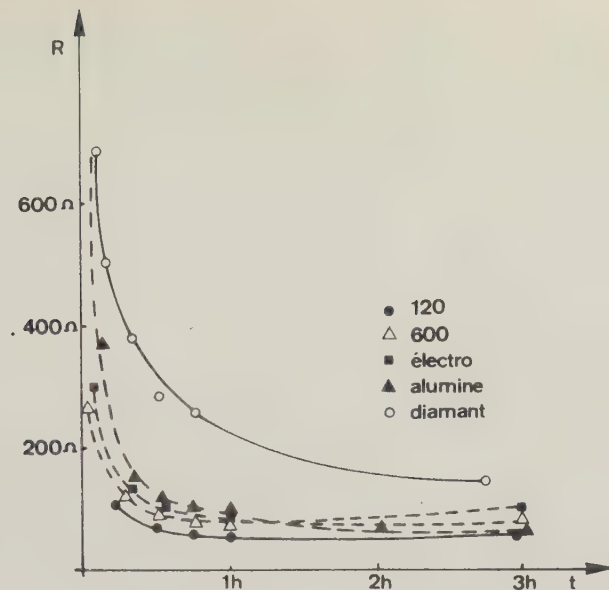


Figure 45 - Influence de l'état de surface sur l'évolution de la résistance de polarisation d'une éprouvette de fer ARMCO.

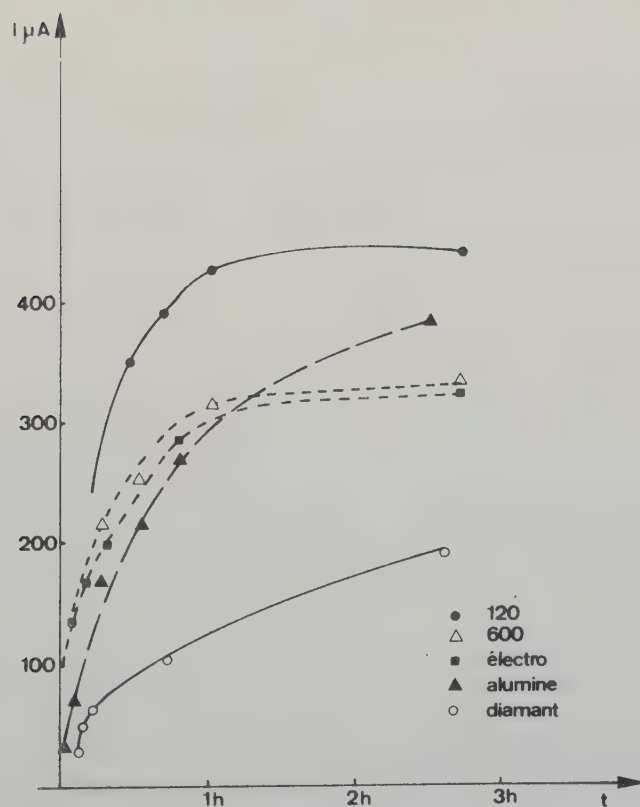


Figure 46 - Influence de l'état de surface sur l'évolution de l'intensité du courant de corrosion d'une éprouvette de fer ARMCO.

du courant de corrosion (figure 46) au cours du temps est identique quel que soit le mode de polissage initial de la surface. L'intensité du courant de corrosion croît régulièrement pour tendre finalement vers des valeurs qui sont pratiquement les mêmes pour tous les échantillons, à l'exception toutefois de ceux ayant subi un polissage au diamant dont la valeur demeure constamment inférieure à celles obtenues avec les autres modes de polissage.

L'influence de l'état de surface se manifeste notablement pendant la première demi-heure qui suit l'immersion du fer dans la solution. Dans cet intervalle de temps, la corrosion est d'autant plus importante que le mode de polissage est plus grossier ; l'attaque de la surface polie à l'alumine, par exemple, est plus faible ($190\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 20 minutes) que celle ayant subi un polissage au papier 120 ($280\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 20 minutes).

Les surfaces polies électrolytiquement et au diamant se comportent anormalement. L'attaque de la première, considérée cependant comme une surface très fine, est initialement importante puisque l'intensité du courant de corrosion ($130\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 2 minutes) est du même ordre de grandeur que celle relative à la surface polie au papier 600 ($110\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 2 minutes).

Dans le cas de la surface polie au diamant, au contraire, l'évolution de l'intensité du courant de corrosion est anormalement lente à partir de 10 minutes d'immersion. Ce ralentissement de l'attaque peut s'expliquer par la présence d'une couche qui isole partiellement le métal de la solution. Il s'agit sans doute d'un film inhibiteur constitué par l'un des composants de la pâte dans laquelle sont dispersées les particules de diamant. Il suffit en effet de déposer de la pâte de diamant à la surface d'un échantillon de fer, sans frotter le métal, puis de laver l'éprouvette aussi complètement que possible, pour observer que la vitesse d'attaque a diminué quelle que soit la nature du polissage préliminaire.

L'intensité du courant de corrosion élevée mesurée au début de l'immersion des échantillons polis électrolytiquement peut s'interpréter par l'existence d'une zone très active créée lors du

polissage électrolytique sur le bord des échantillons où la densité du courant est plus élevée. L'évolution (figure 47) de l'intensité du courant de corrosion d'un échantillon dont les bords sont isolés par une couche de vernis, montre en effet que sa valeur est notablement plus faible que celle mesurée en utilisant un échantillon dont les bords n'ont pas été recouverts de vernis.

En ce qui concerne l'évolution du potentiel de corrosion pris par le métal en fonction du temps, l'allure des courbes (figure 48) est la même, quel que soit l'état initial de la surface. Le potentiel décroît régulièrement pour se stabiliser vers des valeurs voisines, environ -580mV par rapport à l'électrode au calomel saturé, pour tous les échantillons à l'exception de ceux polis au diamant. Dans ce dernier cas, la valeur du potentiel de corrosion demeure plus noble (-440mV).

La variation du potentiel depuis l'immersion du métal jusqu'à l'obtention de l'état stationnaire, se fait dans le sens inverse de celle des intensités du courant de corrosion. Initialement, le courant de corrosion est faible et le potentiel de corrosion est noble. Puis au fur et à mesure que le courant de corrosion augmente, le potentiel E_{corr} décroît pour finalement se stabiliser vers des valeurs plus négatives quand le courant de corrosion devient élevé.

La comparaison de la vitesse d'attaque des surfaces polies aux papiers 120 et 600 (figure 49) rapportée à l'unité de surface réelle calculée en tenant compte des coefficients de rugosité ⁽⁵⁷⁾ (respectivement 2,3 et 1,2) correspondant aux deux modes de polissage utilisés, montre qu'aux tous premiers instants de l'immersion, la corrosion de la surface polie avec le papier 120 est supérieure à celle des échantillons polis au papier 600 ; ensuite, l'attaque de la surface finement polie devient de plus en plus importante par rapport à celle de la surface ayant subi un polissage grossier. Il n'est pas possible cependant de conclure de ces essais qu'il s'agit d'un ralentissement de la corrosion de la surface polie grossièrement.

En effet, la mesure de la surface réelle devient de moins

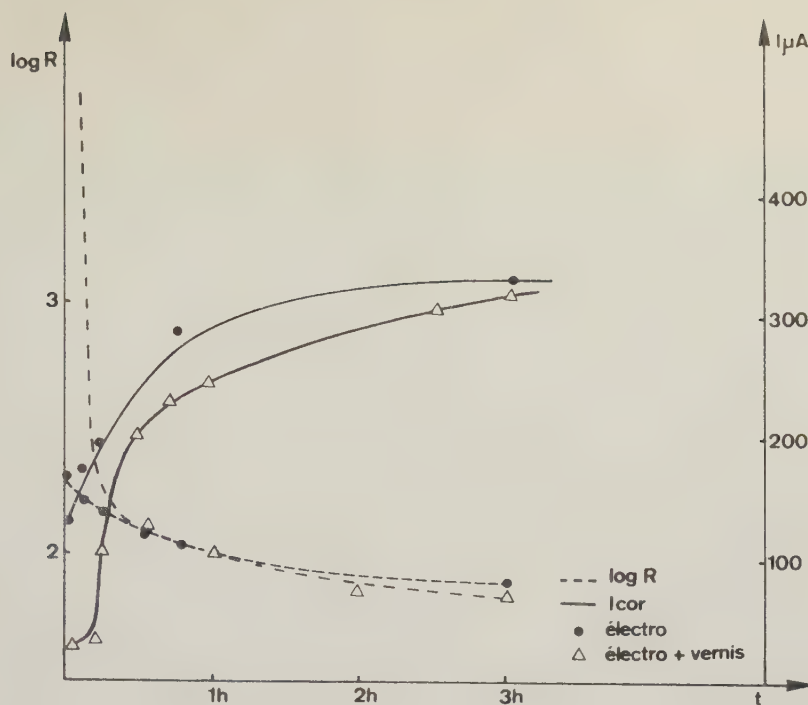


Figure 47 - Influence des effets de bord sur une éprouvette de fer ARMCO polie électrolytiquement.

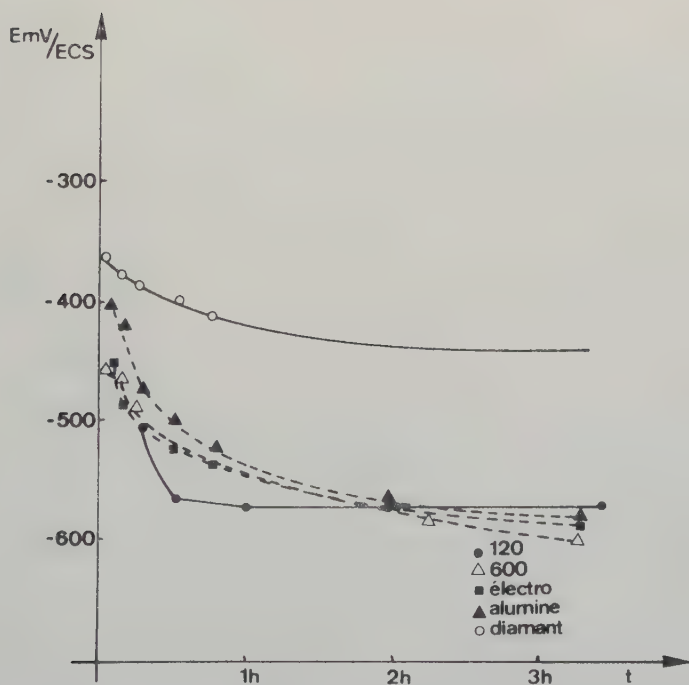


Figure 48 - Influence de l'état de surface sur la variation du potentiel de corrosion d'une éprouvette de fer ARMCO.

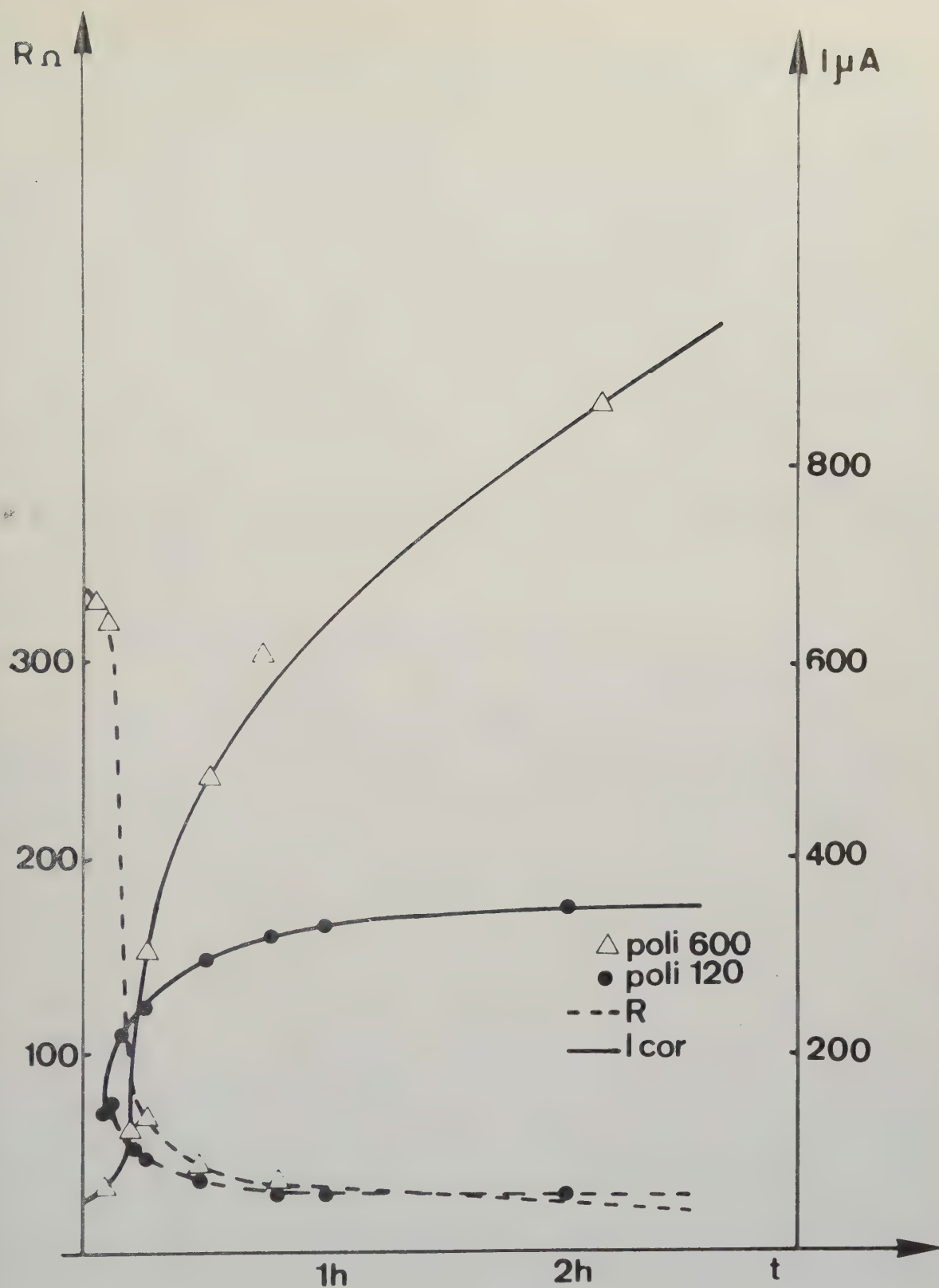


Figure 49 - Variation en fonction du temps de la résistance de polarisation et de l'intensité du courant de corrosion de deux surfaces de fer ARMCO, polies au papier 600 et 120, rapportées à l'unité de surface réelle.

en moins significative au fur et à mesure que se forme sur le fer un manteau de rouille qui modifie le profil des éprouvettes. On se trouve finalement en présence de deux surfaces recouvertes par une membrane poreuse de rouille qui, comme on le verra, conditionne alors l'attaque du métal quel que soit le polissage initial utilisé.

L'influence de l'état de la surface se manifeste donc tant que l'éprouvette est exempte ou peu recouverte par les produits de corrosion, c'est-à-dire au début de l'attaque, et dans ces conditions, la surface ayant subi le polissage le plus grossier est toujours la plus réactive.

IV - INFLUENCE DE LA PURETÉ DU MÉTAL ET DE LA TENEUR EN IONS CHLORE SUR LA CORROSION DU FER.

1) Influence de la pureté du fer.

L'étude de l'influence de la pureté du métal a été effectuée dans des solutions de chlorure de sodium, en comparant le comportement d'échantillons de fer ARMCO et de fer de très haute pureté, polis avec le papier 600.

L'allure des courbes (figure 50) représentant la variation de la résistance de polarisation R_p et celle de l'intensité du courant de corrosion en fonction du temps, est très différente pour les deux nuances de fer.

Dans le cas du fer de très haute pureté (courbe 1), on observe tout d'abord une légère diminution de la vitesse d'attaque du métal, qui passe de $26\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 2 minutes à $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 40 minutes. La corrosion du fer augmente ensuite légèrement pour atteindre $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après une heure d'immersion. Après cette période on observe une accélération brutale et régulière de l'intensité du courant de corrosion qui atteint finalement une valeur stable après 3 heures d'immersion ($300\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Avec le fer ARMCO (courbe 2), comme on l'a déjà vu, la vitesse d'attaque augmente constamment avec le temps et il ne se produit jamais de ralentissement de la corrosion, même aux tous

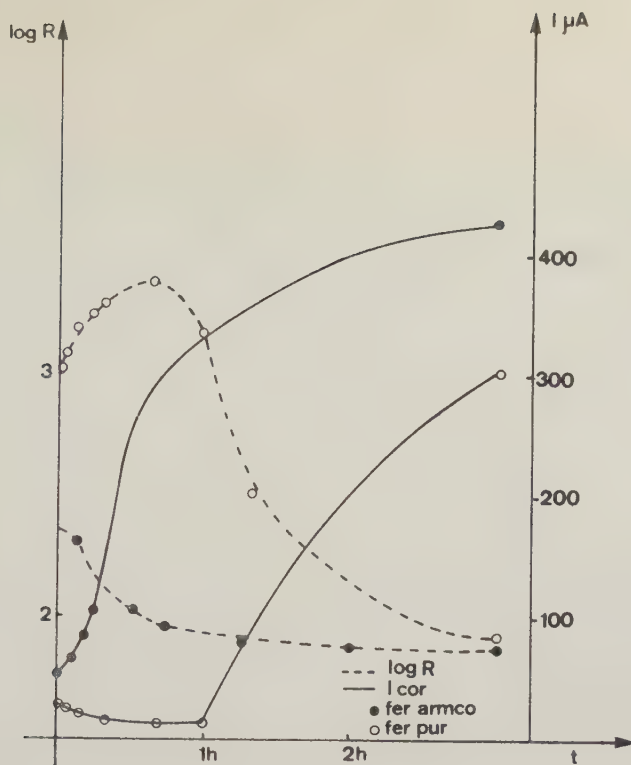


Figure 50 - Résistance de polarisation et intensité du courant de corrosion du fer ARMCO et du fer de très haute pureté en fonction du temps d'immersion.

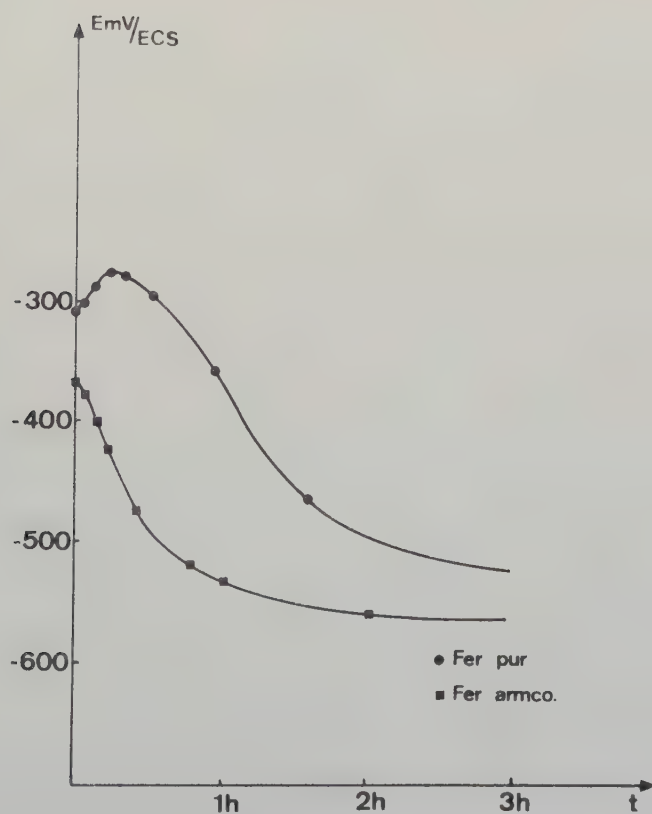


Figure 51 - Potentiel de corrosion du fer ARMCO et du fer de très haute pureté en fonction du temps d'immersion.

premiers instants qui suivent l'immersion des échantillons dans la solution. L'intensité du courant de corrosion qui à l'origine est de $55\mu\text{A}/\text{cm}^2$, progresse régulièrement pour finalement se stabiliser à une valeur de $430\mu\text{A}/\text{cm}^2$ après 3 heures d'immersion.

La corrosion du fer de très haute pureté reste toujours inférieure à celle du fer ARMCO, même après une période de 3 heures ($300\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour le fer pur, $430\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour le fer ARMCO).

L'évolution du potentiel de corrosion des deux nuances de fer (figure 54) est en bon accord avec celle de la résistance de polarisation R_p et celle de l'intensité du courant de corrosion.

Pendant la période au cours de laquelle on observe un ralentissement de la vitesse d'attaque, et qui peut correspondre à la formation d'une couche d'oxygène adsorbée sur la surface du métal, le potentiel de corrosion du fer de pureté élevée s'anoblit (courbe 1). Il passe ensuite par un maximum avant de décroître vers des valeurs de moins en moins nobles, pour finalement se stabiliser.

Au début de son immersion dans la solution, le fer pur a donc tendance à se passiver.

L'allure de la courbe 2 relative au fer ARMCO indique une décroissance régulière du potentiel alors que la vitesse d'attaque du métal croît régulièrement pendant la même période. La variation du potentiel de corrosion, quelle que soit la nuance de fer utilisé, se fait toujours dans le sens contraire de celle des intensités du courant de corrosion.

Ces résultats expérimentaux montrent que la pureté du métal est un facteur non négligeable en ce qui concerne la résistance à la corrosion du fer dans des solutions de chlorure de sodium saturées en oxygène dissous. En particulier, l'absence d'impureté dans le métal se révèle bénéfique au début de l'attaque, période pendant laquelle on observe un ralentissement de la corrosion. Quand la vitesse de la corrosion du fer de très haute pureté devient importante, c'est-à-dire après trois heures environ, la pureté du métal, bien que son influence soit moindre, se manifeste encore puisque l'intensité du courant de corrosion du fer pur est toujours inférieure à celle du fer technique.

Nous avons effectué quelques essais en utilisant des monocristaux de fer pour essayer de voir si l'orientation cristalline modifie la vitesse d'attaque du métal.

L'expérience montre que dans le milieu Na Cl 3% saturé en oxygène, les monocristaux d'orientation différente ont un comportement analogue à l'exception, toutefois, de ceux ayant une orientation voisine de (011). Cette observation peut-être rapprochée des résultats obtenus par BARDOLLE et KAUFFMAN ⁽⁶⁵⁾ dans le cas de l'oxydation atmosphérique du fer qui montrent une attaque plus lente de la face (011).

Le milieu réactionnel que nous avons employé étant très agressif, le comportement spécifique de chaque face cristalline n'a pu être mis en évidence. Des expériences actuellement en cours, réalisées dans des solutions moins réactives, semblent indiquer que la corrosion du fer est sensible à l'orientation cristalline.

2) Influence des ions chlore sur la vitesse d'attaque du fer.

Afin d'essayer de mettre en évidence l'influence des ions chlore sur la vitesse d'attaque, nous avons étudié le comportement du fer ARMCO et du fer de pureté élevée dans des solutions contenant 30g par litre de chlorure de sodium ou de sulfate de sodium, saturées en oxygène, d'une part, et dans des solutions d'un mélange des deux sels (15g de NaCl et 15g de Na_2SO_4 par litre de solution), d'autre part. La surface des échantillons est polie au papier 600. Les figures 52 et 53 indiquent la variation de la résistance de polarisation et de l'intensité du courant de corrosion dans le cas du fer ARMCO et dans le cas du fer de haute pureté.

Initialement, quelle que soit la pureté du métal, l'intensité du courant de corrosion est plus grande quand la teneur en ions Cl^- est plus élevée. La présence d'ions chlore accélère donc la vitesse d'attaque du métal dans le milieu aqueux saturé en oxygène dissous.

Au fur et à mesure que la corrosion du fer se développe,

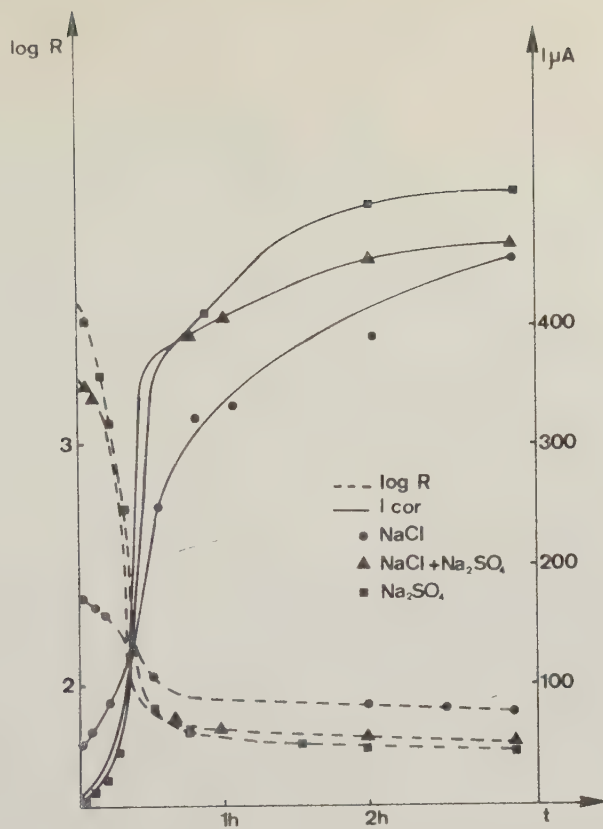


Figure 52 - Influence des ions Cl^- et SO_4^{--} sur la vitesse d'attaque du fer ARMCO.

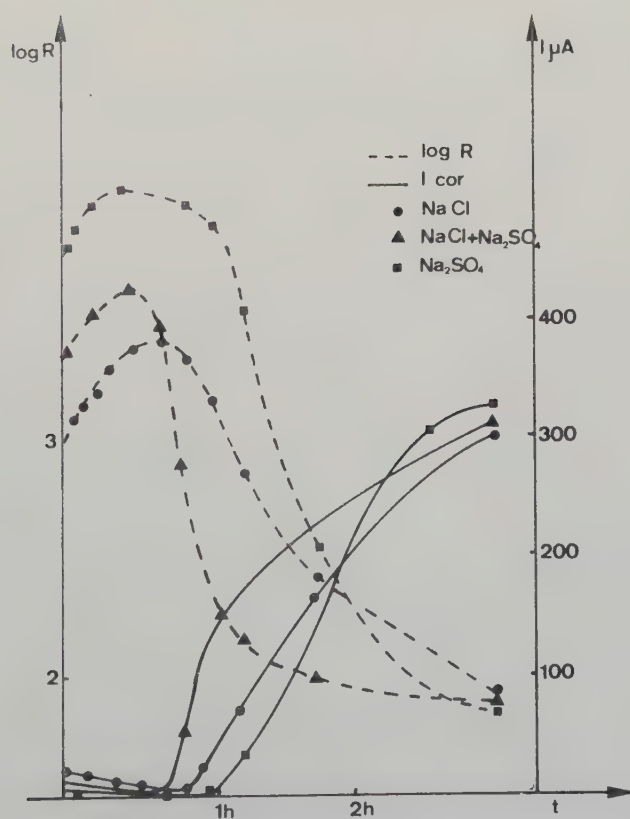


Figure 53 - Influence des ions Cl^- et SO_4^{--} sur la vitesse d'attaque du fer de très haute pureté.

on constate, pour des durées d'immersion qui dépendent de la nature du fer utilisé, que les solutions les plus riches en ions Cl^- deviennent moins agressives. Les ions chlore qui à l'origine accélèrent l'attaque du métal peuvent inhiber légèrement la corrosion du fer après une période d'immersion d'une demi-heure, dans le cas du fer ARMCO, et d'au moins deux heures dans le cas du fer de très haute pureté.

Le mélange des deux sels produit un effet de synergie qui se manifeste, sur le fer de très haute pureté, par une accélération brutale de la corrosion du métal après environ 40 minutes d'immersion, alors qu'il faut attendre au moins une heure avant d'observer le même phénomène dans le milieu constitué par du chlorure ou par du sulfate.

V - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les résultats précédents nous ont montré que l'évolution de l'attaque du fer plongé dans des solutions aqueuses saturées en oxygène dissous, se traduit par une modification au cours du temps du potentiel de corrosion et de l'intensité du courant de corrosion. Ces deux paramètres électrochimiques étant étroitement liés, nous avons fait appel à un diagramme de polarisation pour essayer de rendre compte du mécanisme et de l'évolution de la corrosion du fer dans le milieu utilisé.

On porte sur ce diagramme intensité-potentiel (figure 54) les courbes de polarisation anodiques et cathodiques représentatives de la réaction d'oxydation du métal :



et de la réduction de l'oxygène qui, dans le milieu considéré, a lieu selon la réaction globale suivante :



La position des courbes élémentaires relatives à ces réactions électrochimiques, dépend de la surface qui constitue les

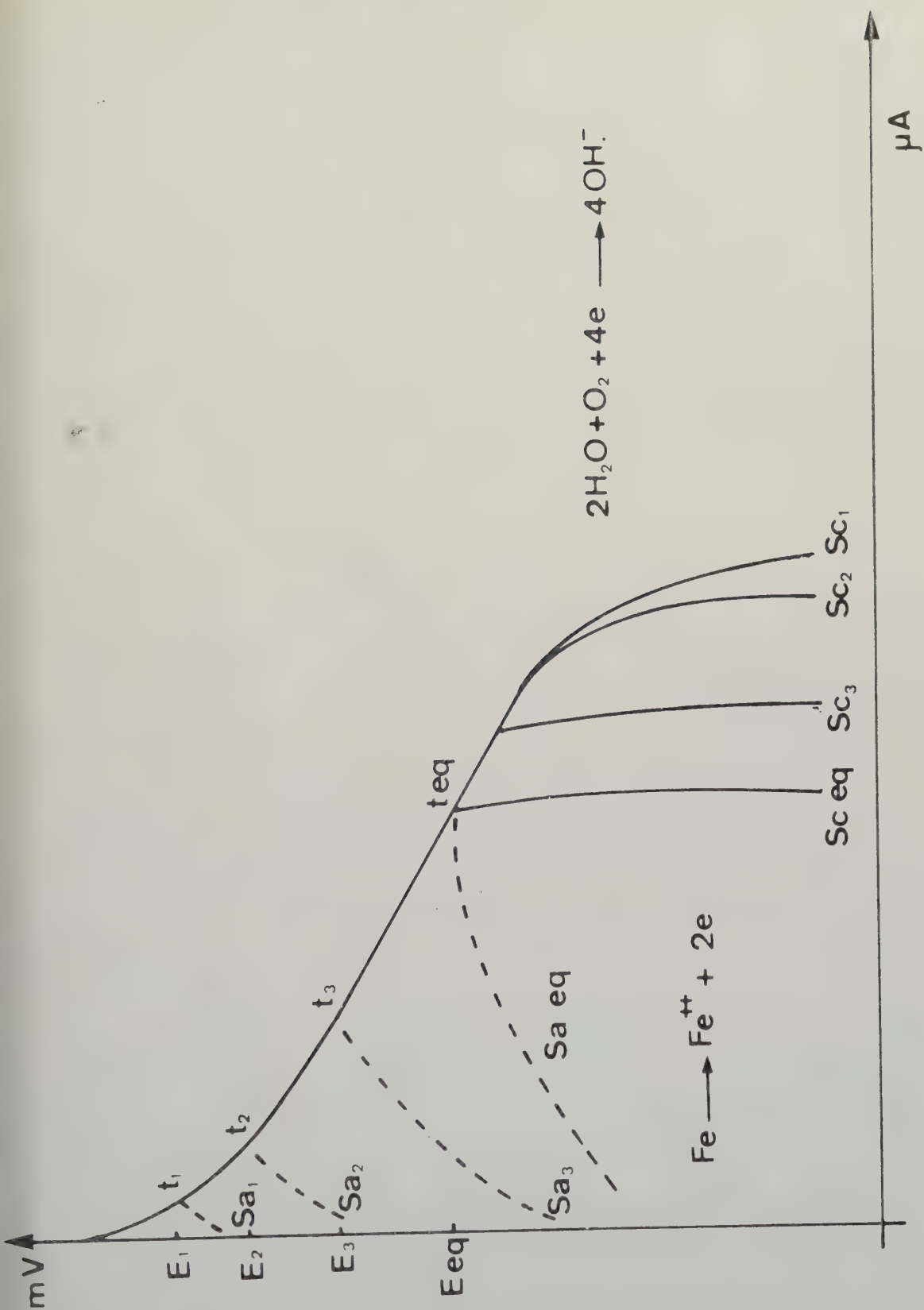


Figure 54 - Diagramme indiquant l'évolution des courbes de polarisation anodiques et cathodiques du fer en fonction du temps.

anodes et les cathodes des micro-piles. Nous avons tenu compte, sur ce diagramme de polarisation, de la modification des aires anodiques et cathodiques qui se produit sur la surface du métal quand la corrosion se développe. Au temps t_1 , par exemple, la courbe représentative de la surface anodique est S_{a1} et celle de la surface cathodique S_{c1} .

Initialement, une surface polie possède peu de sites énergétiquement élevés. Etant donné que les sites de haute énergie sont susceptibles de s'attaquer plus aisément, ils jouent le rôle d'anodes par rapport au reste de la surface, d'énergie moindre, qui se comporte alors comme une cathode. Dans ces conditions, le rapport des surfaces S_a/S_c et l'intensité du courant de corrosion sont faibles.

Lorsque la corrosion se développe, l'aire des anodes augmente et la courbe de polarisation anodique se déplace. Le point t_2 représente alors l'intensité du courant de corrosion au temps $t_2 > t_1$. Au fur et à mesure que la corrosion se propage, la courbe de polarisation anodique se déplace pour tendre finalement vers une position d'équilibre. L'intensité du courant de corrosion est alors représentée par le point t_{eq} sur le diagramme.

En ce qui concerne l'influence de la surface des cathodes, elle peut être négligée tant que celle-ci demeure très supérieure à celle des anodes, c'est-à-dire pendant la première heure qui suit l'immersion des éprouvettes dans la solution. On peut admettre, pendant cet intervalle de temps, que la courbe de polarisation cathodique reste constante.

Il se forme ensuite suffisamment de rouille sur la surface du métal pour modifier considérablement la distribution des anodes et des cathodes. Il faut alors tenir compte des surfaces respectives des anodes et des cathodes.

Lorsque l'éprouvette est recouverte d'un film de rouille, le processus électrochimique, c'est-à-dire la dissolution du fer et la réduction de l'oxygène, se poursuit au travers du film. La vitesse de corrosion est alors conditionnée par la nature et la porosité de la membrane d'oxydes et d'hydroxydes qui se dépose

sur le métal. A ce stade, de nombreux facteurs peuvent modifier la vitesse d'attaque du fer, par exemple la diffusion de l'oxygène vers le métal, les concentrations des chlorures ferreux et ferriques au niveau des pores et les variations du pH au voisinage des micro-électrodes.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 55 un diagramme de polarisation qui tient compte des valeurs expérimentales des intensités du courant de corrosion et du potentiel de corrosion obtenues avec une éprouvette de fer ARMCO polie à l'alumine. L'origine des courbes de polarisation et plus particulièrement celles des courbes anodiques, n'est évidemment pas connue ; c'est pourquoi les courbes représentatives de l'évolution des surfaces anodiques sont tracées en pointillés.

Ce diagramme qui indique l'évolution du courant de corrosion et celle du potentiel de corrosion au cours du temps, est en bon accord avec le diagramme théorique que nous avons proposé (figure 53) pour interpréter le comportement du fer plongé dans les solutions aqueuses saturées par un barbotage d'oxygène.

On peut expliquer à l'aide de ce type de diagramme de polarisation l'influence du mode de polissage initial de la surface sur la vitesse d'attaque du métal. Le polissage détermine la formation d'hétérogénéités structurales et microgéométriques à la surface du métal. Les défauts constituent des centres d'énergie élevée dont la réactivité est d'autant plus forte que le mode de polissage utilisé est plus grossier. La présence de centres actifs qui, dans le processus électrochimique, jouent le rôle d'anodes, augmente le rapport S_a/S_c , et la vitesse de corrosion est alors plus grande. L'attaque d'une surface polie grossièrement sera donc plus importante que celle d'une autre surface polie de façon plus fine.

Dans le cas du fer de pureté élevée, le mécanisme de la corrosion électrochimique du métal est identique à celui envisagé pour le fer ARMCO. Toutefois, il existe une période initiale au cours de laquelle l'attaque du métal se ralentit et qui peut correspondre, comme nous l'avons vu, à la formation d'une couche adsorbée. Le rapport S_a/S_c devient plus faible et l'intensité du

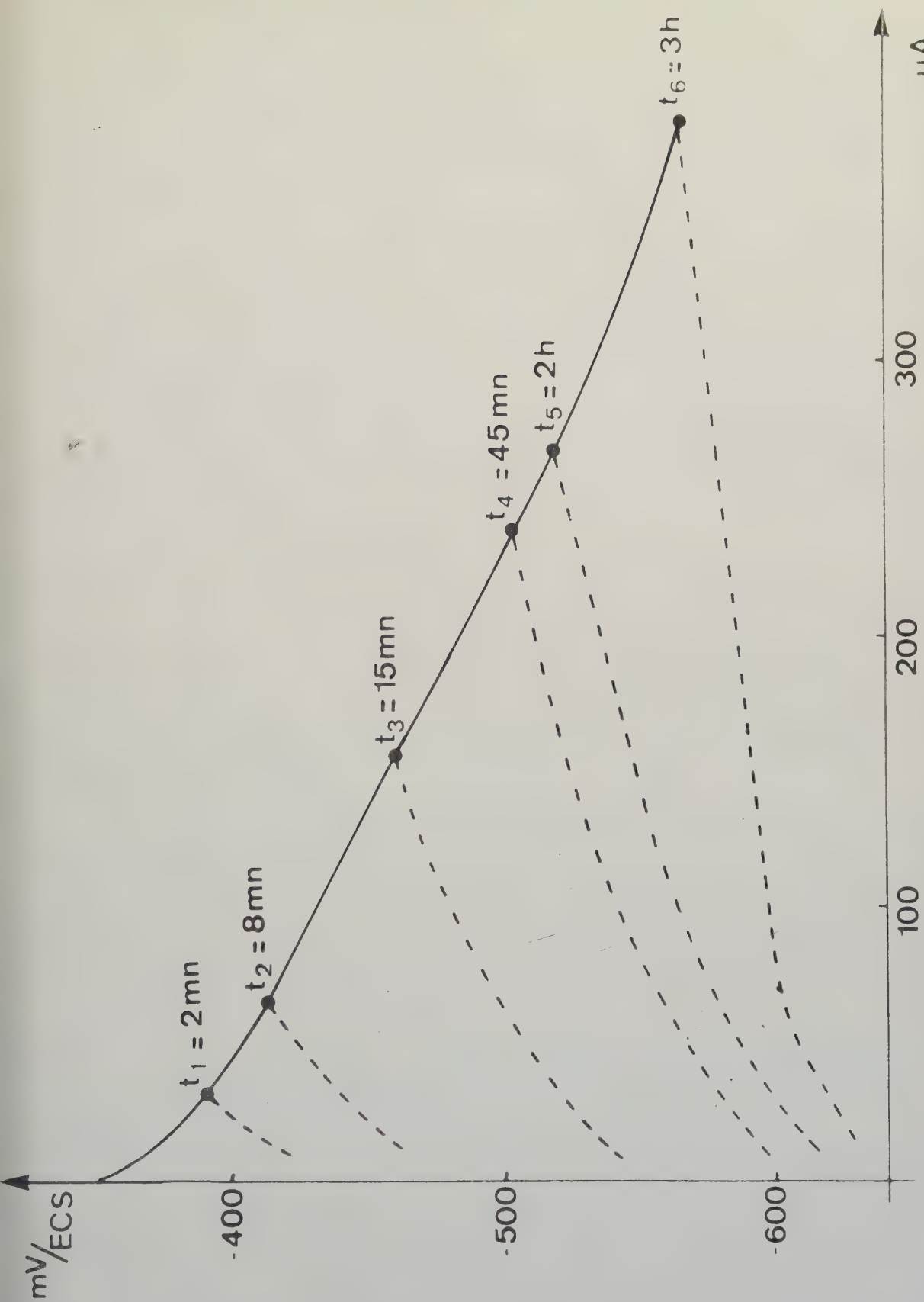


Figure 55 - Diagramme de polarisation tracé à partir des résultats expérimentaux relatifs à une éprouvette de fer ARMCO polie à l'alumine.

courant de corrosion décroît. Après cette première période, l'intensité du courant de corrosion croît. D'après KOLOTYRKIN ⁽⁵⁹⁾, l'augmentation de la vitesse de corrosion correspondrait à la dissolution du complexe formé entre le métal et le composé chimisorbé, ce qui permettrait au processus électrochimique précédemment envisagé de se poursuivre.

L'évolution comparée de la vitesse de corrosion du fer de très haute pureté et du fer technique montre que les impuretés accélèrent l'attaque du métal. Leur présence dans le métal augmente considérablement l'aire des zones anodiques, et le rapport S_a/S_c devient alors important.

L'accélération de la vitesse de corrosion au moment de l'immersion du fer dans les solutions contenant des chlorures peut être expliquée par la présence simultanée de l'oxygène dissous et des ions Cl^- . D'après KOLOTYRKIN ^(58, 59, 60) il se produit une chimisorption des composés en solution sur les atomes métalliques et on peut penser qu'il y a compétition entre l'oxygène et les ions chlore. Ces derniers empêcheraient en partie l'adsorption des molécules d'oxygène et accéléreraient la corrosion ⁽⁶¹⁻⁷⁰⁾, dans la mesure où la couche d'oxygène adsorbée ralentit la vitesse d'attaque du métal ⁽⁶²⁾.

En ce qui concerne la réactivité des solutions corrosives contenant des ions Cl^- et des ions SO_4^{--} , nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par différents auteurs ^(46, 63, 64) qui ont observé pour une durée d'immersion de plusieurs heures, une corrosion plus importante dans les solutions contenant des sulfates.

Pour expliquer l'action inhibitrice des ions Cl^- qui a été constatée également dans le milieu acide sulfurique ^(66, 67, 68, 69) on peut faire appel à plusieurs mécanismes.

Comme l'a montré GILROY ⁽⁶⁴⁾, les ions qui stimulent l'oxydation des ions ferreux par l'oxygène dissous dans les solutions neutres sont des inhibiteurs, et c'est le cas des ions Cl^- .

Les ions chlore en milieu acide peuvent, quand le métal se trouve à l'état actif, s'adsorber fortement sur la surface et di-

minuer sa vitesse de dissolution (68).

VI - JUSTIFICATION DU MECANISME ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION DU FER DANS LE MILIEU CONSIDERE.

1) Mesure locale des potentiels de surface.

La corrosion du fer dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, se développe suivant un mécanisme purement électrochimique faisant intervenir l'existence de micropiles sur la surface du métal. La répartition des micro-piles est conditionnée par l'état énergétique initial de la surface, puis par la présence de produits de corrosion plus ou moins adhérents et poreux sur le métal. La mesure des potentiels en différents points de la surface peut, dans une certaine mesure, apporter quelques renseignements en ce qui concerne l'état énergétique de la surface envisagée.

Pour effectuer des mesures locales du potentiel sur une éprouvette, nous avons utilisé une sonde constituée par un capillaire, reliée à une borne d'un millivoltmètre électronique dont l'autre borne est réunie à l'électrode métallique. On touche avec la pointe du capillaire la région du métal dont on veut mesurer le potentiel, et la fine goutte ($\frac{1}{2}\text{mm}^2$) de solution de chlorure de potassium qui s'échappe du capillaire ferme le circuit électrique. A l'aide de ce dispositif très simple, nous avons pu déterminer, avant corrosion, le potentiel en différents points des surfaces métalliques ayant subi divers modes de polissage, ainsi que le potentiel en différents points d'échantillons recouverts par une membrane de rouille.

En ce qui concerne l'influence du mode de polissage initial, nous avons obtenu les résultats suivants :

Dans le cas du polissage au papier 120, les écarts de potentiel entre les différentes régions sont de 60mV (-560mV pour les sites les plus anodiques et -500mV pour les sites les plus cathodiques).

Lorsque l'on utilise le papier 600 les différences de potentiel

maximales sont de 80mV (-550mV et -470mV).

Après polissage à l'alumine, les écarts de potentiels s'élèvent à 140mV (-600mV et -460mV). Toutefois, les valeurs extrêmes n'ont été observées qu'en de rares points, la majeure partie des potentiels mesurés avec la sonde oscillant autour de valeurs dont les écarts sont d'environ 20mV (-520mV et -500mV).

Sur la surface polie au diamant, les écarts de potentiels sont généralement plus faibles, l'écart maximal observé étant de 40mV (-500mV et -460mV).

Quel que soit le mode de polissage, à l'exception du polissage électrolytique, la répartition des zones les plus anodiques ou les plus cathodiques est aléatoire.

Dans le cas d'un échantillon poli électrolytiquement, au contraire, on peut localiser facilement les zones anodiques et les zones cathodiques.

Les bords de l'échantillon qui ont un potentiel très négatif (on a mesuré un point dont la valeur du potentiel est de -710mV) constituent les anodes alors que le potentiel du reste de la surface est plus noble (-450mV) et correspond à une région cathodique.

Sur une éprouvette recouverte partiellement de rouille, nous avons observé après séchage des différences de potentiel de 180mV. Les microanodes (-680mV) correspondent toujours à des régions situées dans la rouille et les microcathodes (-450mV) s'observent soit sur les parties du métal non recouvertes par les produits de corrosion, soit sur la rouille.

Les écarts de potentiel, obtenus sans doute par défaut puisque les mesures sont relativement grossières, qui existent sur la surface des échantillons confirment la présence de sites énergétiquement différents qui sont à l'origine de la corrosion électrochimique du fer dans les solutions salines contenant de l'oxygène dissous.

En présence de rouille, les micropiles se distribuent de la manière suivante : les anodes se situent sur le métal sous-jacent qui continue à s'oxyder et les cathodes sont constituées, soit par les parties du métal exemptes de produits de corrosion,

soit par le manteau de rouille adhérent à la surface de l'éprouvette. La circulation de l'électrolyte s'effectue alors par les défauts et les pores de la couche de rouille.

2) Observations micrographiques.

Nous avons entrepris une étude micrographique du comportement du fer plongé dans une solution de chlorure de sodium saturée en oxygène, afin de voir comment se modifie la surface du métal quand la corrosion se développe. Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé un échantillon de fer ARMCO poli à l'alumine 12 heures et 24 heures.

La figure 56 représente l'aspect du métal poli à l'alumine avant d'être plongé dans la solution corrosive.

Les traces des queues d'alumine les plus notables qui se situent l'une à droite de la micrographie et l'autre sur la partie inférieure du cliché, nous ont permis de repérer une plage sur la surface de l'éprouvette.

La figure 57 montre la même plage après une minute d'attaque. De nombreuses microanodes, caractérisées par une petite auréole où se sont déposés les produits de corrosion, apparaissent sur la surface de l'échantillon. L'origine des microanodes est constituée par des défauts qui existaient déjà sur la surface polie à l'alumine avant l'introduction du métal dans la solution corrosive. Les traces des queues d'alumine, choisies comme points de repère, ne semblent pas s'être attaquées.

Après 3 minutes d'immersion (figure 58), on constate que quelques points d'attaque, observés précédemment commencent à se développer, et que de nouvelles microanodes font leur apparition. Ces dernières s'observent notamment sur la moitié droite de la micrographie.

La corrosion jusqu'alors perceptible par les auréoles entourant les parties attaquées, se manifeste après une durée de 6 minutes (figure 59) par de nombreuses piqûres.

La surface anodique devient non négligeable après une période d'immersion de 12 minutes (figure 60). Au fur et à mesure



Figure 56 : G x 60 - Echantillon de fer ARMCO poli à l'alumine.

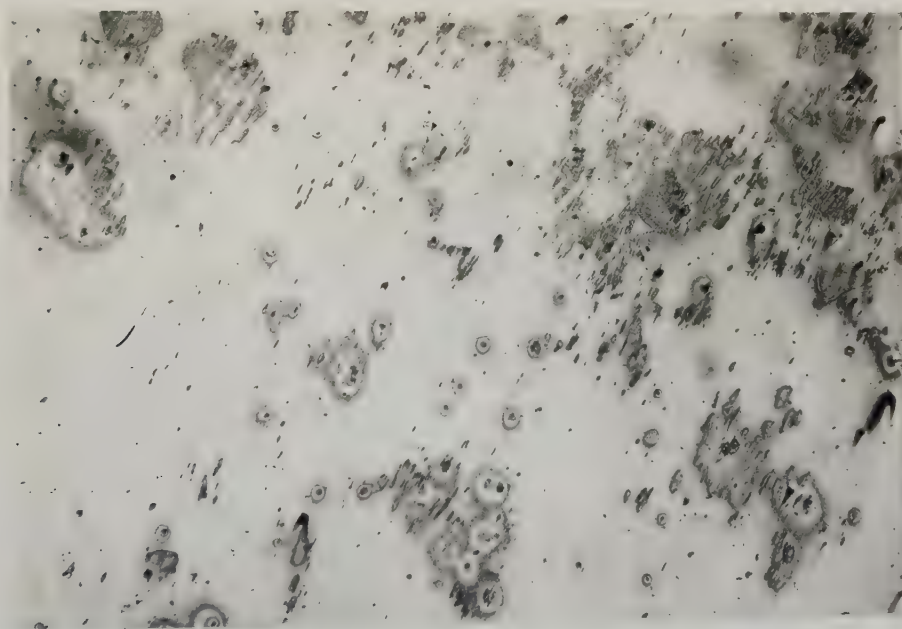


Figure 57 : G x 60 - Echantillon de fer ARMCO attaqué 1 minute.



Figure 58 : G x 60 - Echantillon de fer ARMCO attaqué 3 minutes.



Figure 59 : G x 60 - Echantillon de fer ARMCO attaqué 6 minutes.

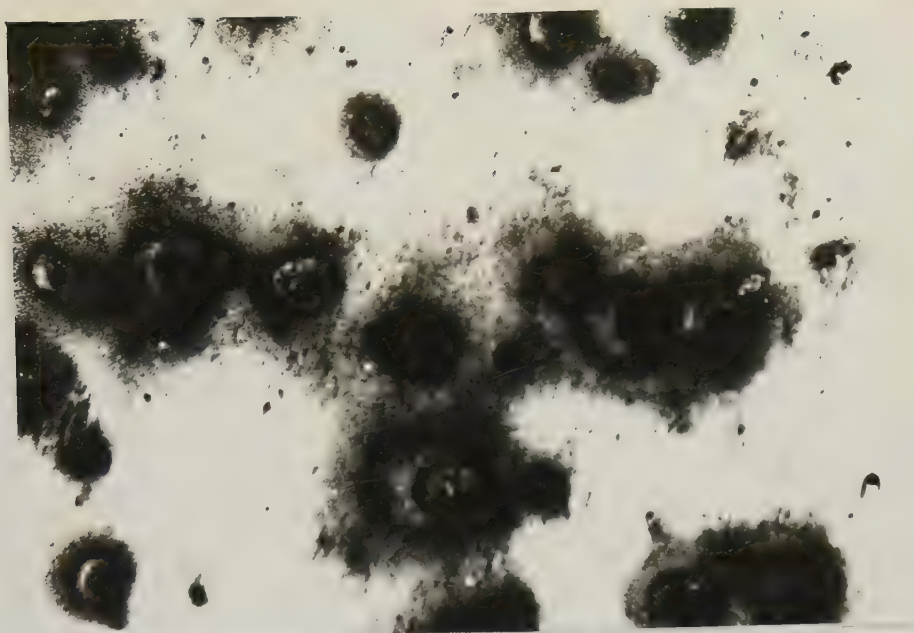


Figure 60 : G x 60 - Echantillon de fer ARMCO attaqué 12 minutes.



Figure 61 : G x 60 - Echantillon de fer ARMCO attaqué 20 minutes.

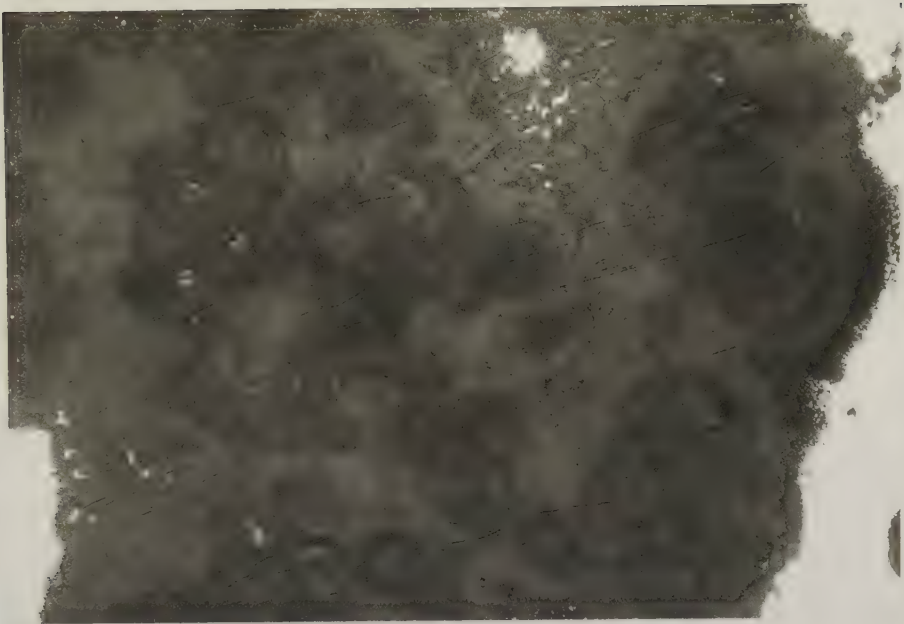


Figure 62 : G x 60 - Echantillon de fer ARMCO attaqué 40 minutes.

que la corrosion progresse, les microanodes se développent et commencent à se joindre l'une à l'autre.

Après un séjour de 20 minutes dans le milieu réactionnel (figure 61), la surface représentative des anodes a considérablement augmenté au détriment du reste de la surface qui jouait auparavant le rôle de cathode.

Enfin, les parties corrodées séparées jusqu'alors se rejoignent totalement après une durée de 40 minutes (figure 62) pour former une seule anode.

L'examen au microscope métallographique de l'évolution de l'attaque d'une éprouvette de fer ARMCO, qui se manifeste par une augmentation progressive des parties corrodées (jouant le rôle d'anodes), confirme les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques. Il est en bon accord avec le mécanisme faisant intervenir la variation des surfaces anodiques et cathodiques que nous proposons pour interpréter la corrosion de ce métal dans le milieu aqueux saturé en oxygène dissous.

CONCLUSIONSSUR LE CHAPITRE IV.

L'étude de l'évolution de la résistance de polarisation et celle du potentiel de corrosion, nous a permis de montrer le rôle joué par l'oxygène dissous et de proposer un mécanisme purement électrochimique, faisant intervenir la variation des aires anodiques et cathodiques, pour expliquer le comportement du fer dans des solutions salines, saturées en oxygène dissous, dont le pH est proche de la neutralité.

Les résultats obtenus expérimentalement soulignent le rôle très important joué par les impuretés du fer et permettent de discerner l'influence des anions présents dans les solutions corrosives utilisées.

A l'aide du diagramme de polarisation indiquant l'évolution du rapport des surfaces anodiques et cathodiques en fonction du temps, nous avons pu mettre en évidence l'influence de l'état

initial de la surface, obtenue en utilisant divers modes de polissage, sur l'aptitude à la corrosion du fer.

Enfin, la mesure locale des potentiels de surface qui révèle parfois des différences non négligeables entre les valeurs des potentiels sur un même échantillon, et l'examen au microscope métallographique de l'évolution de l'attaque d'une éprouvette de fer, sont en bon accord avec le mécanisme que nous proposons pour interpréter la corrosion du fer dans les solutions employées.

CONCLUSION

Le choix des métaux et des alliages utilisés, qui pouvait paraître arbitraire a priori, nous a permis d'envisager différents modes d'action de l'oxygène et de proposer divers mécanismes de la corrosion des métaux par voie humide.

Le comportement de l'acier inoxydable contenant du molybdène, en milieu acide sulfurique, est fortement influencé par la présence d'oxygène dissous. Ce dernier, quand les solutions ne sont pas trop concentrées, agit comme un agent oxydant susceptible de favoriser la formation de la couche passive. Pour expliquer l'aptitude à la passivation de cet acier dans les solutions contenant de l'oxygène, nous avons fait appel à la position relative des courbes élémentaires. La réduction de l'oxygène, qui s'effectue aisément en solution acide, a pour conséquence d'augmenter la densité du courant anodique qui traverse les anodes des micro-piles. Le potentiel atteint alors une valeur suffisamment élevée pour permettre l'obtention du film protecteur responsable de la passivation des aciers.

Dans les solutions concentrées, la valeur du potentiel pris par l'acier inoxydable, demeure toujours inférieure à celle du potentiel de passivité primaire. La densité du courant anodique qui, en présence d'oxygène, augmente notablement, entraîne une accélération de la vitesse d'attaque de l'alliage. L'oxygène joue le rôle d'un "accélérateur de corrosion".

Enfin, dans les solutions moyennement concentrées, la densité du courant anodique est suffisante pour maintenir la passivité mais ne l'est pas pour permettre la formation de la couche protectrice. C'est pourquoi un acier préalablement passivé demeure inattaqué, et un acier actif se corrode dans de telles solutions.

La couche d'oxyde, vraisemblablement constituée par le pentoxyde Nb_2O_5 qui se forme spontanément dans les solutions acides,

est responsable de la faible vitesse de corrosion du niobium. Le film protecteur, qui se forme à l'interface métal-solution, isole parfaitement le métal et empêche la diffusion de l'oxygène vers les sites cathodiques. Il n'est donc pas surprenant de constater que la résistance à la corrosion du niobium en milieu acide, est aussi remarquable en présence qu'en l'absence d'oxygène dissous.

Dans les solutions de soude, au contraire, l'accès de l'oxygène vers les sites cathodiques se fait aisément. Sa réduction entraîne, comme dans le cas des aciers inoxydables, une augmentation de la densité du courant anodique qui traverse les centres actifs.

Les produits de corrosion, constitués par un sel correspondant à la formule $\text{Na}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Na}_7\text{HNb}_6\text{O}_{19} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ou par un mélange de ces deux composés, qui se forment dans le domaine de potentiels auquel se trouve porté le métal, ne sont pas protecteurs. La corrosion du niobium dans les solutions alcalines utilisées, se poursuit alors en présence d'oxygène.

Pour observer un ralentissement de la vitesse d'attaque du niobium, il faut lui imposer des potentiels plus positifs que ceux atteints dans les solutions contenant de l'oxygène. Aussi, la corrosion du niobium, quelle que soit la concentration du réactif, s'accélère toujours notablement dans les solutions de soude oxygénées.

La corrosion du fer dans les solutions salines fortement agitées, a pour origine l'oxygène dissous qui joue le rôle d'un dépolarisant cathodique. En effet l'oxygène qui, par suite de l'agitation, se renouvelle constamment au voisinage des sites cathodiques, capte les électrons issus des centres actifs au fur et à mesure que les ions métalliques passent en solution. Le mécanisme que nous proposons pour expliquer l'attaque du fer et qui fait intervenir la variation des aires anodiques et cathodiques, peut alors se poursuivre tant que l'oxygène dissous dépolarise les micro-cathodes.

L'influence de l'oxygène se manifeste également par une action inhibitrice de la corrosion, et plus particulièrement sur

le fer de très haute pureté, où nous avons constaté un ralentissement de l'attaque du métal par suite de la formation d'une couche d'oxygène chimisorbé.

Enfin l'accélération de la corrosion du fer dans les solutions aqueuses contenant des ions Cl^- a pour origine la présence simultanée d'oxygène et d'ions chlore. Ces derniers empêchent, en partie, l'oxygène de s'adsorber à la surface du métal et favorisent l'attaque du fer.

L'étude que nous avons effectuée, bien qu'elle nous ait permis de montrer l'influence de l'oxygène dissous sur le comportement de quelques métaux et alliages, n'explique pas complètement le mode d'action de cet élément. De nombreux problèmes restent encore à résoudre pour bien comprendre les phénomènes qui se produisent au cours de l'attaque ou de l'inhibition des métaux en présence d'oxygène. Le mécanisme de la réduction de l'oxygène et de l'influence des composés intermédiaires qui se forment au cours de la réaction, le processus de la chimisorption de l'oxygène dissous sur le métal, la nature et le mécanisme de germination et de croissance des films protecteurs sont des questions qui restent à élucider et qui pourraient apporter de précieux renseignements sur le mode d'action de l'oxygène.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - N.D. TOMASHOV - Corr. Sci. 4, 315, 1964.
- 2 - P.BERGE - thèse Paris 1968 p.32.
- 3 - J.TAFEL - Z.physik. Chem. 50, 641, 1905.
- 4 - C.WAGNER, W.TRAUD - Z. Elektrochem. 44, 391, 1923.
- 5 - K.F.BONHOEFFEL, W.JENA - Z.Elektrochem. 55, 151, 1951.
- 6 - E.J.SIMMONS - Corrosion 11, 255t, 1955.
- 7 - R.V.SKOLD, T.E.LARSON - Corrosion 13, 139t, 1957.
- 8 - M.STERN - Corrosion 14, 440t, 1958.
- 9 - M.STERN, A.L.GEARY - J.Electr. Soc. 104, 1, 56, 1957.
- 10 - M.G.FONTANA, N.D.GREENE - Corrosion Engineering p.345, 1967.
- 11 - M.STERN, E.B.WEISERT - Proc. ASTM, 59, 1280, 1958.
- 12 - D.RAUX - thèse 3^e cycle Paris 1970.
- 13 - J.PAGETTI - thèse 3^e cycle Paris 1964.
- 14 - Anon. Iron and Steel, 23, p.309 1950.
- 15 - G.C.KIEFFER, W.C.RENSHAW - Corrosion, p.255, 1950.
- 16 - P.BERGE - C.R. Acad. Sces., 248, p.3557, 1959.
- 17 - M.PRAZAK - Corrosion, 19, 75t, 1963.
- 18 - L.COLOMBIER, J.HOCHMANN - Aciers inoxydables, Aciers réfractaires p.160 et 272, 1965.
- 19 - T.ISHIKAWA, G.OKAMOTO - Proc. Ist Inter Congress on metallic Corrosion, Butterworths P.C. London, p.104, 1962.
- 20 - P.BERGE - C.R. Acad. Sces, 249, p.262, 1959.
- 21 - D.MANSUY, J.PAGETTI, J. TALBOT - C.R.Acad. Sces. 266, p.179, 182, 1968.
- 22 - C. LE DORTZ - thèse 3^e cycle Paris 1969.
- 23 - G.CHARLOT - Les réactions électrochimiques, Masson 1959.
- 24 - V.CIHAL, M.PRAZAK - Corrosion 16, p.138, 1960.
- 25 - A.PIOTROWSKI, R.LEBET - Corrosion Science, Vol 7,4, p.231.1967.
- 26 - L.GUITTON - Métaux et corrosion, 260, XXII, 1947.
- 27 - N.A.NIELSEN, T.N.RHODIN - Zeit.F. Elektrochem. 6-7, p707, 1958.

- 28 - P.PASCAL - nouveau traité de chimie minérale tome XII p.360, 1958.
- 29 - P.H.G.DRAPER, J.HARVEY - Acta Metallurgica, 11, p.873, 1963.
- 30 - P.H.G.DRAPER - Electrochemica Acta, Vol 11, p.847, 1963.
- 31 - M.POURBAIX - Atlas d'équilibres électrochimiques, p.248, 1963.
- 32 - I.I.TINGLEY, R.R.ROGERS - Corrosion, Vol 21, n°4, p.132, 1965.
- 33 - D.L.PIRON, K.NOBE - Corrosion, Vol 25 n°2, p.67, 1969.
- 34 - H.W.LEAVENWORTH, J.P.CARTER, P.SCHLAIN - Corrosion, 26, 2, 43, 1970.
- 35 - C.A.HAMPEL - Corrosion 14, 55t, 1958.
- 36 - W.J.MCG.TEGART - Polissage électrolytique et chimique des métaux p.83 Dunod 1960.
- 37 - P.B.HIRSCH, M.J.WHELAN - Electron microscopy of thin crystals, p.472.
- 38 - L.I.VANTORNE - Acta Metallurgica, Vol11, 1963.
- 39 - H.MONTI - Métaux, Corrosion Industrie, p.481, 1958.
- 40 - J.PAGETTI, J.TALBOT, Corrosion, traitements protection Fin. Vol. 15 n°4 1967.
- 41 - L.L.SHREIR - Corrosion, Volume 2, 23, 20, George NEWNES 1963.
- 42 - C.PEARSON, G.C.WOOD - Corrosion Science, Vol 9 n°6 p.367, 1969.
- 43 - M.G.FONTANA - Corrosion, Ind and Enge. Chem.44, 71 A, 74 A, 1952.
- 44 - J.H.KENNEDY - J.Inorg. Nucl. Chem. 20, 53, 1961.
- 45 - M.MULLER, R.ROHMER - Bull. Soc. Chim., 3, p.925, 1967.
- 46 - U.R.EVANS - J. Soc. Chem. ind 43t, p.315, 1924.
- 47 - E.HERZOG - thèse Lille (1932).
- 48 - G.CHAUDRON, P.LACOMBE - Métaux, t11, 92, 1936.
- 49 - R.REILLER - Publications Scientifiques et Techniques du Secrétariat d'Etat à l'Aviation 1942.
- 50 - U.R. EVANS, T.P.HOAR - Proc. Roy. Soc. A137, 343, 1932.
- 51 - U.R. EVANS, C.W.BORGMANN - Trans. Far. Soc. 28, 813, 1932.
- 52 - U.R. EVANS, R.B. MEARS - Proc. Roy. Soc. (London), 146, 153, 1934.
- 53 - A.L.DOWNINE, G.A.TRUESDALE - J. App. Chem. (London), 5, 570, 1955.

- 54 - E.SCHASCHL, G.A.MARSH - Corrosion, 13, 243t, 1957.
- 55 - J.P.HOARE - the Electrochemistry of oxygen, p.367, 1968.
- 56 - B.RONDOT, P.ANTONIUCCI, J.MONTUELLE, G.CHAUDRON - C.R.Acad. Sces 266t, p363, 1968.
- 57 - Mlle S.THIBAUT, J.AMOUROUX, J.TALBOT - Corr., Trait., Protec., Fin. 16, 4, 1968.
- 58 - J.A. KOLOTYRKIN - J. Elec. Soc., 108, 209, 1961.
- 59 - J.A. KOLOTYRKIN - first. Int. Cong. Met. Corr. (London), 10, 1961.
- 60 - J.A. KOLOTYRKIN - Corrosion Vol. 19, 8, 261t, 1953.
- 61 - K.F. LORKING, J.E.O.MAYNE - J.Appl. Chem. (London, 10, 262, 1960).
- 62 - U.R. EVANS - J. Chem. Soc. p 111, 1929.
- 63 - DORA BRASHER - Brit. Corr. J. Vol 2, 95, 1967.
- 64 - D. GILROY, J.E.O.MAYNE - Brit. Corr. J., Vol 1, 102, 1965.
- 65 - J.BARDOLLE, J.P.KAUFFMANN - C.R. Acad. Sc. 263, p.532 et 837, 1966.
- 66 - S.J.ACELLO, N.D.GREENE - Corrosion 18, 286t, 1962.
- 67 - O.L.RIGSS - Corrosion 19, 180t, 1963.
- 68 - F.MAZZA, N.D.GREENE - 2^e Symposium Européen sur les inhibiteurs de corrosion, p.401, Ferrare 1965.
- 69 - J.M.GODDOT - Thèse ingénieur Docteur Paris 1970.
- 70 - H.H.ÜHLIG - J.Elec. Soc 97, 215, 1950.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le 22 Décembre 1970

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

L. GAUTHIER

Vu

et permis d'imprimer

recteur de l'Académie de Paris

R. MALLET

